

Thèse de Doctorat

Yoann FARRE

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : 3MPL (Matières, Molécules, Matériaux en Pays de Loire)

Discipline : Chimie des matériaux

Spécialité : Chimie organique

Unité de recherche : Laboratoire CEISAM (UMR 6230)

Soutenue le : 21 Octobre 2016

Conception de nouveaux matériaux moléculaires pour l'élaboration de cellules photovoltaïques hybrides de type p à colorant

JURY

Rapporteurs :	Olivier SIRI , Directeur de recherche, CNRS - Université d'Aix-Marseille Frédéric SAUVAGE , Chargé de recherche, CNRS - Université de Picardie Jules Verne
Examineurs :	Renaud DEMADRILLE , Ingénieur Chercheur, CEA Grenoble Dario BASSANI , Directeur de recherche, CNRS - Université de Bordeaux
Directeur de Thèse :	Fabrice ODOBEL , Directeur de recherche, CNRS - Université de Nantes
Co-encadrant de Thèse :	Yann PELLEGRIN , Chargé de recherche, CNRS - Université de Nantes

Remerciements

Cette thèse a été menée au laboratoire CEISAM, à l'université de Nantes. Je remercie donc en premier lieu le Docteur Bruno Bujoli, directeur de cette unité, et son successeur le Professeur Jean-Michel Boulter pour m'avoir accueilli.

Je souhaite ensuite remercier chaleureusement mon directeur de thèse, le Docteur Fabrice Odobel, pour m'avoir offert la possibilité d'intégrer son équipe et de travailler sur un sujet de recherche appliquée pluridisciplinaire et stimulant. Ses conseils, son dynamisme, et sa passion pour la recherche scientifique m'ont permis de progresser tout au long de cette thèse.

J'adresse toute ma gratitude à mon co-encadrant de thèse, le Docteur Yann Pellegrin, pour son aide précieuse, ses conseils, sa pédagogie et pour le temps passé à répondre à mes nombreuses interrogations pendant la rédaction de ce manuscrit et auparavant. Je le remercie aussi pour la bonne humeur permanente dont il fait preuve et pour l'organisation des fêtes de la science qui m'ont laissé un souvenir impérissable.

Je remercie tout autant le Docteur Errol Blart pour son encadrement, pour nos réflexions diverses souvent fructueuses, pour ses conseils particulièrement sur les présentations orales. Je le remercie aussi pour les bons moments lors des pauses café. Je remercie également le Docteur Stéphane Diring pour ses conseils et sa bonne humeur permanente.

J'adresse un remerciement particulier aux Docteurs Frédéric Sauvage et Olivier Siri pour avoir accepté de juger le travail réalisé en tant que rapporteurs. Mes remerciements s'adressent également aux Docteurs Dario Bassani et Renaud Demadrille pour avoir accepté la responsabilité d'examineur lors de la soutenance.

Je remercie ensuite les différents collaborateurs scientifiques avec qui j'ai eu la chance de travailler et particulièrement : l'équipe du Professeur Leif Hammarström de l'Université d'Uppsala (Suède) et particulièrement Lei Zhang pour les études photo-physiques ; le Professeur Denis Jacquemin et le Docteur Arnaud Fihey (laboratoire CEISAM) pour les calculs quantiques réalisés, le Docteur Mohammed Boujtita pour ses conseils en électrochimie et Nadine Szuwarski ; l'équipe du Docteur Stéphane Jobic et particulièrement le Docteur Teng-Fei Jiang pour leur travail sur de nouveaux semi-conducteurs innovants et plus largement tous les partenaires de l'ANR POSITIF pour le travail conjoint réalisé.

Un grand merci à tous les doctorants de l'équipe, passés et présents : Ludovic, Florent et Antoine qui m'ont mis le pied à l'étrier, David, Antoine et Dorine pour leur amitié au sein du labo et en dehors. Merci au post-doctorant Mahfoudh Raïssi pour tout le travail réalisé ensemble et son savoir-faire pour les cellules.

Un merci tout particulier pour notre technicien émérite Aurélien Planchat, avec qui j'ai passé énormément de bons moments. Merci pour ton aide précieuse, pour les cellules et pour tout le reste. Vraiment !

Je remercie mes autres camarades de doctorat et collègues de laboratoire : mon Renaud, Adrien, Yoan, Martin, Pauline, Sami, Virginie, Julie, Laurence, Isabelle et toutes les personnes que j'ai eu la chance de rencontrer pendant ces trois années au CEISAM, pour les moments partagés et la bonne ambiance régnant au labo.

Je remercie amicalement les deux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer directement : Thibaut Baron (stagiaire d'IUT) et Nicolas Ethève (stagiaire de Master 1).

Finalement, je tiens à exprimer un grand merci à mes amis qui m'ont toujours soutenu sans faillir. Je remercie ensuite mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi et pour leur soutien indéfectible en toute circonstance. Merci pour tout ! Le mot de la fin sera pour Laetitia qui donne à chacune de mes journées une saveur particulière. Merci à toi !

Table des matières

Remerciements	1
Table des matières	3
Abréviations	9
Introduction générale	11
Chapitre I : La cellule solaire à colorant de type p : Principe de fonctionnement et problématiques	13
A. La cellule solaire à colorant	13
1 - L'origine : la cellule solaire à colorant de type n	13
2 - La cellule solaire à colorant de type p (p-DSSC)	14
a. Composition et fonctionnement	14
b. Prérequis thermodynamiques	16
3 - Objectif ultime : la cellule tandem	17
B. Caractérisations photovoltaïques	20
1 - Courbe densité de courant-tension	20
2 - Spectre d'action ou mesure du rendement quantique externe (EQE)	22
C. Problématiques des p-DSSC à base de NiO	24
1 - Propriétés optiques du film mésoporeux de NiO	24
2 - La cinétique d'injection de lacunes	25
3 - Les recombinaisons de charges géminées et interfaciales	25
a. A quoi correspondent-elles ?	25
b. Comment les recombinaisons de charges influencent-elles les performances de la cellule photovoltaïque ?	26
c. Que sait-on précisément des recombinaisons sur NiO ?	27
4 - Médiateur rédox triiodure/iodure	28
D. Comment résoudre ces problématiques via les différents composants ?	29
1 - Le semi-conducteur	29
a. L'oxyde de nickel (NiO)	29
b. Les semi-conducteurs de type p alternatifs au NiO	31
2 - Le sensibilisateur	33
a. Propriétés générales	33
b. Rôle de l'ancrage	34
c. Propriétés d'absorption	35
d. Propriétés électrochimiques	38
e. Les connecteurs π -conjugués	39
f. Les stratégies de co-sensibilisation	40
g. Conclusions sur le sensibilisateur	40
3 - L'électrolyte	41
a. Rôle sur la V_{oc} : potentiel rédox et encombrement stérique	41
b. Réduire l'absorbance de l'électrolyte	43
c. Additifs	43
d. Propriétés de préassociation entre l'ion triiodure et le colorant	44
e. Electrolyte solide	44
4 - La contre électrode	44
E. Conclusions et objectifs de la thèse	46

Chapitre II : Développement de colorants organiques dicétopyrrolopyrrole de 2^{ème} génération pour les DSSC de type p	47
A. Introduction	47
1 - Les dicétopyrrolopyrroles (DPP) : du pigment aux applications pour la conversion de l'énergie solaire	47
2 - Présentation du projet : molécules cibles	48
B. Nouveaux sensibilisateurs développés	50
1 - Synthèse des composés cibles	50
a. Synthone dicétopyrrolopyrrole (DPP)	50
b. Synthons électrodonneurs	50
c. Préparation des sensibilisateurs simples S1 et S2	52
d. Synthone naphthalène bisimide II-15	54
e. Synthèse des sensibilisateurs dyades S3 et S4	55
2 - Etude des propriétés d'absorption électronique et d'émission	56
a. Sensibilisateurs bromés simples R1 , S1 et S2	57
b. Sensibilisateurs de type dyade : S3 et S4	59
3 - Etude des propriétés électrochimiques	61
4 - Calculs quantiques	62
5 - Etude des performances photovoltaïques	65
a. Calcul des paramètres thermodynamiques liés à la sensibilisation de NiO	65
b. Mesures photovoltaïques	67
6 - Conclusions	70
C. Elucidation des processus de transferts électroniques impliqués dans le fonctionnement en dispositif	71
1 - Mesures par absorption transitoire en solution	72
a. Sensibilisateurs bromés simples S1 et S2	72
b. Colorants substitués par un NBI : S3 et S4	73
c. Conclusions	73
2 - Mesures par absorption transitoire sur électrodes fines de NiO	73
a. Colorants simples bromés S1 et S2	74
b. Colorants dyades substitués par un NBI : S3 et S4	74
c. Mesures par absorption transitoire sur électrode fine de NiO en présence du médiateur rédox avec S3 et S4	76
d. Conclusions	78
3 - Conclusion de l'étude photo-physique par absorption transitoire	78
D. Modification de l'accepteur secondaire	79
1 - Vers les cellules tandem	79
a. But de l'étude et molécule cible	79
b. Synthèse du sensibilisateur S5	80
c. Etude photovoltaïque des colorants S5 et S3	82
d. Conclusions et perspectives	84
2 - Accroître le pouvoir réducteur	85
a. But de l'étude et molécule cible	85
b. Synthèse du sensibilisateur S6	86
c. Caractérisations spectroscopiques	87
d. Caractérisations électrochimiques	88
e. Calcul des paramètres thermodynamiques liés à la sensibilisation de NiO	89
f. Mesures photovoltaïques	90
g. Conclusions et perspectives du projet	91
E. Conclusions du chapitre et perspectives	93

Chapitre III : Développement de colorants organiques dicétopyrrolopyrrole de 3^{ème} génération : DPP thiényle	95
A. Introduction	95
B. Nouvelles molécules développées	96
1 - Présentation du projet : molécules cibles	96
2 - Synthèse des composés cibles	97
a. Le DPP thiényle	97
b. Synthèse des sensibilisateurs S7 et S8	98
c. Synthèse des dyades S9 et S10	100
3 - Caractérisation par spectroscopie d'absorption et d'émission	102
4 - Electrochimie	105
5 - Calculs quantiques	107
C. Mesures photovoltaïques	110
1 - Calcul des enthalpies libres d'injection et de régénération	110
2 - Optimisation des conditions de sensibilisation	111
a. Conditions générales et électrolytes	111
b. Temps de sensibilisation	112
c. Température de sensibilisation	113
d. Conclusions	113
3 - Optimisation du film de NiO	114
a. Paramètres optimisés	114
b. Résultats photovoltaïques avec des photocathodes de NiO optimisées	115
D. Conclusions et perspectives du chapitre	121

Chapitre IV : Nouvelles molécules de type donneur-accepteur pour la sensibilisation de NiO dans les p-DSSC	123
A. Introduction : les colorants « push-pull » pour les p-DSSC	123
B. Un nouvel accepteur pour les p-DSSC	124
1 - Synthèse du sensibilisateur S11	126
a. Synthèse de l'accepteur BTzTD	126
b. Préparation de S11	127
2 - Spectroscopie d'absorption et d'émission	128
3 - Etude par électrochimie	129
4 - Etude des performances photovoltaïques en dispositif	130
a. Calculs des paramètres thermodynamiques liés à la sensibilisation de NiO	130
b. Evaluation des performances photovoltaïques	131
5 - Conclusions et perspectives	133
C. Nouvelles molécules de type « donneur-accepteur » (D-π-A)	134
1 - Sensibilisateurs cibles	134
2 - Synthèse des sensibilisateurs S12 , S13 , S14 , S15 et S16	135
a. Synthone D- π	135
b. Synthone électroaccepteur	136
c. Couplages entre les synthones D- π et les accepteurs	137
3 - Etude des propriétés d'absorption et d'émission	140
a. Sensibilisateurs S12 , S13 et S14 : connecteur fluorène	141
b. Sensibilisateurs S15 et S16 : connecteur oligothiophène	142
4 - Electrochimie	144
5 - Calculs quantiques	145
6 - Paramètres thermodynamiques	148
7 - Dispositifs et caractérisations photovoltaïques	148
a. Electrolyte à base d'iode	149
b. Electrolyte à base de complexe de Cobalt E2	153
c. Electrolyte E6 : le couple T ₂ /T ⁻	154
8 - Etude des conditions de teinture	156
a. Solvant de teinture	156
b. Ajout de CDCA	157
9 - Conclusions	159
D. Molécules de type D-π-A1-A2	161
1 - Nouvelles cibles	161
2 - Synthèse et caractérisation chimique de S17 et S18	162
3 - Etude des propriétés d'absorption et d'émission	165
4 - Etude électrochimique	168
5 - Calculs quantiques	169
6 - Enthalpies libres des processus de transfert de charges	170
7 - Dispositifs et caractérisations photovoltaïques	171
8 - Conclusions	173
E. Conclusions et perspectives du chapitre	174

Chapitre V : Nouveaux sensibilisateurs de type pérylène monoimide : étude de la fonction d'ancrage	175
A. Contexte et enjeux	175
B. Nouvelles molécules développées	176
1 - Présentation du projet : Sensibilisateurs cibles	176
2 - Synthèse des composés cibles	177
a. Un intermédiaire clé : V-3	177
b. La fonctionnalisation par réaction de Sonogashira	179
c. Les fonctions d'ancrage : acide phosphonique, acétylacétone et alkoxy silane	182
3 - Caractérisations spectroscopiques (absorption et émission)	187
4 - Electrochimie	190
5 - Etude par spectro-électrochimie des colorants S19 et S22	192
C. Sensibilisation de NiO	194
1 - Spectres UV-Visible sur électrodes fines : un premier indicateur	194
2 - Quantification du taux de greffage	197
3 - Calcul des enthalpies libres d'injection et de régénération	199
4 - Mesures photovoltaïques	200
a. Choix de l'électrolyte	200
b. Mesures comparatives	202
5 - Conclusions	204
D. Sensibilisation de CuGaO₂:Mg (1%)	205
1 - Quantification du taux de greffage	205
2 - Mesures photovoltaïques	206
3 - Conclusions	208
E. Conclusions et perspectives du chapitre	209
 Conclusion générale	 211

Experimental Part	215
A. General Methods	215
B. Theoretical Calculations	216
C. DSSC Application	216
1 - Glass Substrate Cleaning	216
2 - Transparent NiO electrodes: Doctor Blade Method	216
3 - Photovoltaic cells	217
a. Preparation of the NiO paste	217
b. Solution for dense NiO layer	217
c. Screen printing and treatments for NiO electrodes	217
d. CuGaO ₂ : Mg electrodes preparation	218
e. Dyeing conditions	218
f. Electrolytes compositions	220
g. Counter electrodes	220
h. Assembling step	220
i. Solar cells characterizations	221
j. Dye loading	221
D. Synthesis: Chapter II	222
E. Synthesis: Chapter III	239
F. Synthesis: Chapter IV	248
G. Synthesis: Chapter V	268
 Références	 281

Abréviations

Acac : Acétyl acétone
BC : bande de conduction
Boc : tert-butyle carbonyle
Boc₂O : dicarbonate de di-tert-butyle
BTd : benzothiadiazole
BTzTD : benzotriazolethiadiazole
BV : bande de valence
CCM : Chromatographie sur couche mince
CMD : *Concerted Metalation-Deprotonation*
DCM : dichlorométhane
DDQ : dichlorodicyanobenzoquinone
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMA : N,N-diméthylacétamide
DMAP : 4-diméthylaminopyridine
DMF : N,N-diméthylformamide
DMSO : diméthylsulfoxyde
DO : Densité optique
DPP : dicétopyrrolopyrrole
DSSC : pour *dye sensitized solar cell* ou cellule solaire à colorant. Fait référence à la technologie générale
ECS : électrode au calomel saturée (en KCl)
FF : facteur de forme
FTO : pour *fluorine doped tin oxide* ou oxyde d'étain dopé fluor
HOMO : pour *Highest Occupied Molecular Orbital*, orbitale moléculaire la plus haute occupée
IPCE : pour *Incident Photon to Current conversion Efficiency* ou spectre d'action aussi appelé **EQE** pour *External Quantum Efficiency* ou rendement quantique externe.
IR : infra-rouge
J_{sc} : densité de courant de court-circuit
LHE : pour *Light Harvesting Efficiency*, ou efficacité de collecte de la lumière
LUMO : pour *lowest unoccupied molecular orbital*, orbitale moléculaire la plus basse vacante
NBI : naphthalène bisimide
n-DSSC : pour *n type dye sensitized solar cell*, ou cellule solaire à colorant de type n
np-DSSC : pour *np type dye sensitized solar cell*, ou cellule solaire tandem à colorant
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
TBAPF₆ : tétrabutylammonium hexafluorophosphate
TCSPC : *Time-correlated Single Photon Counting*
TD-DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps
TEPI : Transfert d'électron photo-induit
THF : tétrahydrofurane
TMS : Triméthylsilyle
TPA : triphénylamine
p-DSSC : pour *p type Dye Sensitized Solar Cell*, ou cellule solaire à colorant de type p
PMI : Pérylène monoimide
SC : semi-conducteur
SCn : semi-conducteur de type n
SCp : semi-conducteur de type p

TCO : *Transparent Conducting Oxide*, ou oxyde conducteur transparent
TD-DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps
TFA : acide trifluoroacétique
U.A : Unité Arbitraire
UV : ultra-violet
V_{oc} : tension de circuit ouvert

Introduction générale

L'accord historique du 12 Décembre 2015 à l'issue de la Conférence des Parties sur les changements climatiques se tenant à Paris (COP21) est la preuve que les consciences politiques changent. Il est aujourd'hui devenu absolument nécessaire de réagir face à la hausse constante de la consommation énergétique mondiale, et de soumettre des solutions énergétiques économiquement viables pour substituer les ressources fossiles polluantes par des énergies renouvelables.^[1]

D'autre part, l'évolution de la société vers une économie solidaire et connectée ainsi que le développement de dispositifs nomades requièrent une adaptation technologique permanente et plus particulièrement sur le plan énergétique. Le besoin de faibles puissances électriques pour l'alimentation d'objets électroniques toujours plus nombreux est symptomatique de l'évolution de notre mode de vie.

La transformation et le stockage de l'énergie solaire sont partie intégrante de la problématique visant un bouquet énergétique durable. L'énergie portée par le rayonnement solaire reçu au sol sur Terre en une heure et demie couvre la consommation mondiale d'énergie sur un an (environ 15 TW). Ce constat suffit à exprimer l'enjeu que représente l'exploitation de l'énergie solaire et donc sa transformation en une source utilisable par l'Homme.^[2,3]

Les cellules inorganiques des filières du silicium mono et polycristallin représentent 80% de la production de panneaux solaires et offrent des rendements de l'ordre de 20-25%. Les technologies en couches minces inorganiques (CdTe, CuInSe₂...) se sont développées grâce à des coûts de production moindres malgré de plus faibles rendements que les cellules au silicium. Enfin, les technologies de troisième génération, encore au stade de la recherche, regroupent notamment les cellules organiques à hétérojonction ou les cellules à pérovskite en pleine expansion à l'heure actuelle grâce à des rendements atteignant 20%.^[4]

Les cellules solaires à colorants (n-DSSC) développées au début des années 90 avec les travaux de Grätzel et O'Regan offrent aujourd'hui des performances photovoltaïques compétitives (supérieures à 13%). Ces cellules, dont la fabrication est considérée à faible coût (en comparaison des cellules au silicium), offrent l'intérêt d'être potentiellement compatibles avec les techniques d'impression « roll to roll », ou encore avec des substrats flexibles, rendant leur production de masse particulièrement facile. De plus, leur efficacité en lumière diffuse les rend intéressantes quelle que soit la zone géographique.^[5]

A la différence des cellules solaires au silicium, l'absorption de lumière et la conduction des charges sont assurées par deux matériaux différents, un colorant organique ou inorganique et un semi-conducteur à large bande interdite. Cette distinction permet d'optimiser les matériaux de manière séparée et ainsi de travailler sur l'une ou l'autre de ces fonctions. De plus, cela offre de larges possibilités de conception notamment en matière de couleur, de transparence, rendant ainsi cette technologie attrayante pour l'intégration en milieu urbain par exemple (surfaces vitrées électrogènes).

Cependant, les performances des n-DSSC plafonnent aujourd'hui à environ 14% de rendement de photoconversion.^[6] Dans le but de repousser cette limite, il semble important d'ouvrir de nouvelles pistes et d'apporter une rupture. Cette idée est à l'origine du développement des cellules solaires à colorant de type p (p-DSSC). L'objectif est alors d'assembler au sein d'un même dispositif tandem une photo-anode (utilisant un semi-conducteur de type n) et une photo-cathode (utilisant un semi-conducteur de type p). Une telle association permet d'élever la limite théorique de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique de 33% (simple jonction) à 42% (double jonction). Cependant, le développement de cellules DSSC tandem se heurte aujourd'hui aux faibles performances des photo-cathodes, ce qui justifie leur étude approfondie.^[7]

Chapitre I : La cellule solaire à colorant de type p :

Principe de fonctionnement et problématiques

Le premier chapitre de ce manuscrit vise à expliquer le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant de type-p et par la même occasion à développer les problématiques inhérentes à cette technologie depuis sa création.

A. La cellule solaire à colorant

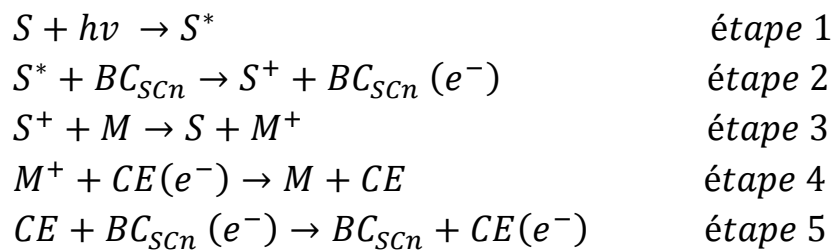
1 - L'origine : la cellule solaire à colorant de type n

Afin de mieux comprendre le fonctionnement d'une cellule à colorant de type p, il est important de détailler celui d'une cellule à colorant de type n pour laquelle Grätzel et O'Regan ont créé une rupture en 1991 avec l'utilisation d'une photoanode nanocristalline de TiO_2 plutôt qu'un film de faible rugosité.^[8] Aujourd'hui le nombre de publications traitant de ce sujet se compte en milliers, montrant l'intérêt général pour cette technologie.^[5,9] Une cellule solaire à colorant de type n se compose de :

- Une photoanode subdivisée en :
 - Un substrat conducteur transparent (TCO) généralement un substrat de verre couvert d'une couche fine de FTO (*fluorine tin oxide*) (quelques centaines de nanomètres),
 - Un film nano-particulaire mésoporeux d'un semi-conducteur de type n, le plus souvent TiO_2 . Une grande surface spécifique permet de chimisorber une plus grande quantité de colorants et d'offrir une forte absorbance à la photoanode,
 - Une monocouche de sensibilisateur chimisorbé (S) à la surface du semi-conducteur,
- Un électrolyte, le plus généralement liquide composé de :
 - Un solvant ou mélange de solvants (l'acétonitrile et/ou le méthoxypropionitrile le plus souvent),
 - Un couple rédox (M^+/M) chargé d'assurer le transport électronique au sein de l'électrolyte (le plus souvent I_3^-/I^-),
 - Des additifs éventuels (tertbutyle pyridine, thiocyanate de guanidinium...),
- Une contre électrode (CE) constituée de :
 - Un substrat conducteur transparent (TCO) : substrat de verre couvert de FTO le plus souvent et recouvert par...
 - ... Un film de matériau conducteur en charge de catalyser la réaction de réduction du couple rédox.

La Figure 1 illustre le principe de fonctionnement d'une n-DSSC. Lorsque la cellule est placée sous irradiation lumineuse, le sensibilisateur (S) absorbe un photon conduisant à l'excitation de ce dernier. Le sensibilisateur passe alors de son état fondamental à son état excité S^* (étape 1, Équations 1). Les potentiels

rédox du sensibilisateur sont, à cette occasion, totalement bouleversés. Le sensibilisateur excité devient meilleur réducteur et est capable d'injecter un électron dans la bande de conduction (BC) du SCn (étape 2, Équations 1). A la suite de ce processus d'injection de charge photo-induit, le sensibilisateur se trouve dans son état oxydé (sous forme de radical cation S^+) et le SCn est porteur d'un électron ($BC_{SCn}(e^-)$). On parle alors d'état à charges séparées. Le sensibilisateur oxydé est ainsi capable de réagir avec le partenaire réducteur (M) du couple rédox afin de retrouver son état initial S (étape 3, Équations 1). Le partenaire oxydé du couple rédox (M^+) diffuse au sein de l'électrolyte pour réagir finalement avec la contre-électrode (CE) (étape 4, Équations 1). La diffusion des électrons au sein du circuit externe conduit à générer un travail électrique (étape 5, Équations 1). Toutes ces étapes se soldent finalement par la production d'un travail électrique sans consommation nette d'aucun produit chimique, simplement sous l'effet de la lumière.



Équations 1 : Etapes élémentaires du fonctionnement d'une n-DSSC.

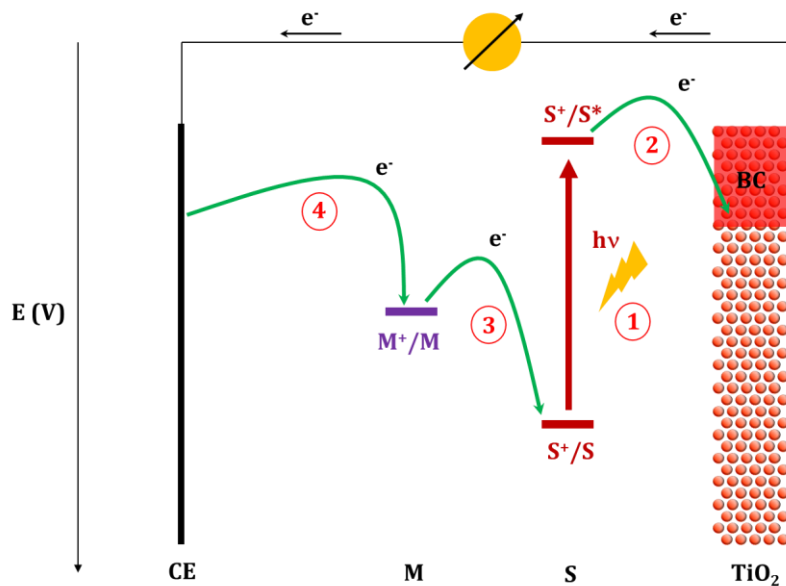


Figure 1 : Représentation schématique du fonctionnement d'une n-DSSC.

2 - La cellule solaire à colorant de type p (p-DSSC)

a. Composition et fonctionnement

Formellement, la cellule solaire à colorant de type p (p-DSSC) avec une couche nanocristalline de NiO sensibilisé a été introduite pour la première fois par Lindquist *et al.* en 1999,^[10] bien qu'il existât des précédents avec d'autres SCp tels que CuO et GaP.^[11] Cette nouvelle technologie n'a connu qu'un essor assez lent en raison des faibles performances initiales mais aujourd'hui un nombre conséquent d'équipes de recherche à travers le monde travaille sur de tels dispositifs. Seules une trentaine de publications traitait de

cette thématique en 2010.^[7] Six ans après, il faut multiplier ce nombre par 10 pour avoir une idée de l'intérêt grandissant que cette technologie suscite.

Une cellule de type p (p-DSSC, Figure 2) utilise les mêmes constituants qu'une cellule de Grätzel (type n), mais dans une p-DSSC, le semi-conducteur de type n est remplacé par un type p (le plus souvent NiO).

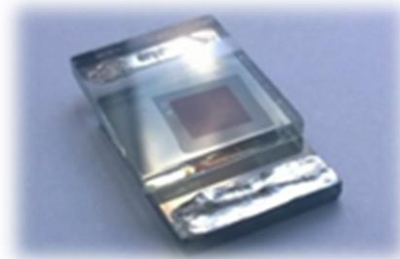
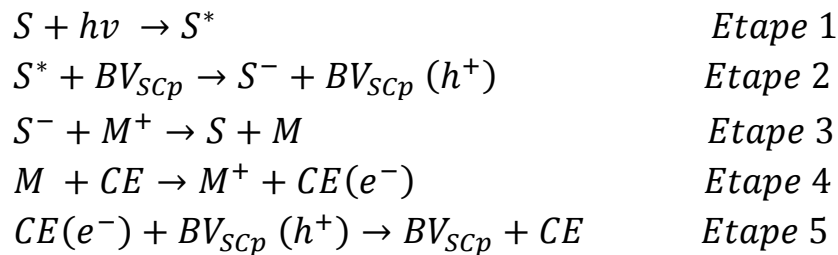


Figure 2 : Photo d'une cellule solaire à colorant (type p) réalisée au laboratoire.

La Figure 3 illustre le principe de fonctionnement d'une p-DSSC. Après irradiation lumineuse, le sensibilisateur (S) absorbe un photon conduisant à son état excité (étape 1, Équations 2). Le sensibilisateur excité (S*) devient meilleur oxydant et peut injecter une lacune électronique dans la bande de valence (BV_{SCp} (e⁻)) du SCp (étape 2, Équations 2). Le sensibilisateur réduit (radical anion S⁻) réagit avec le partenaire oxydant (M⁺) du couple rédox afin de retrouver son état fondamental (étape 3, Équations 2). Le partenaire réduit du couple rédox (M) diffuse et réagit avec la contre-électrode (CE) (étape 4, Équations 2). Les électrons du circuit viennent combler les lacunes électroniques dans le SCp et par la même occasion génèrent un travail électrique (étape 5, Équations 2).^[12] Encore une fois, un travail électrique est généré sans consommation de produit chimique.



Équations 2 : Equations décrivant le fonctionnement d'une p-DSSC étape par étape.

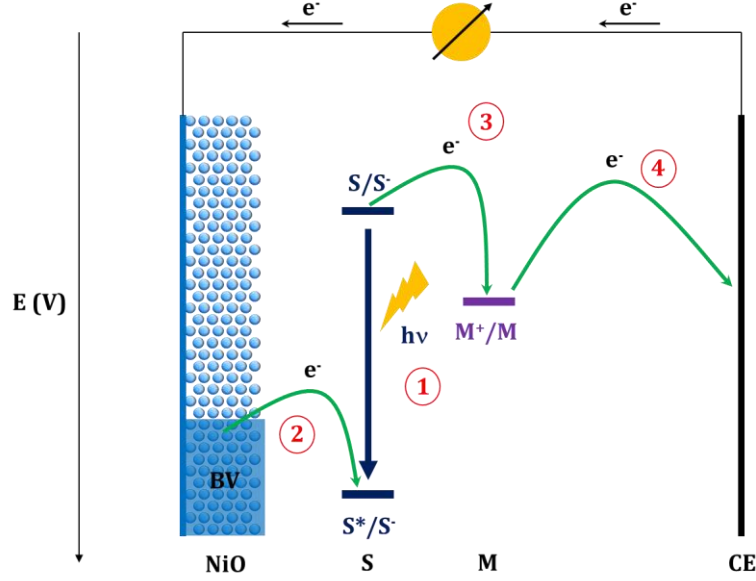


Figure 3 : Représentation schématique du fonctionnement d'une p-DSSC.

b. Prérequis thermodynamiques

Plusieurs considérations thermodynamiques doivent être respectées pour assurer les étapes de transfert électronique et donc le bon fonctionnement d'une cellule p-DSSC

Le potentiel de réduction de l'état excité du sensibilisateur E_{S^*/S^-} peut être calculé à partir du potentiel de réduction du sensibilisateur E_{S/S^-} et du niveau d'énergie de l'état excité E_{0-0} selon l'Équation 3.

$$E_{S^*/S^-} = E_{S/S^-} + E_{0-0}$$

Équation 3 : Expression du potentiel de réduction de l'état excité du sensibilisateur.

Les enthalpies libres des réactions de transferts électroniques photo-induits peuvent être évaluées grâce à l'équation simplifiée proposée par Rehm et Weller.^[13] En considérant le SCp comme le donneur et le sensibilisateur à l'état excité comme l'accepteur, l'enthalpie libre d'injection de lacune électronique dans le SCp (ΔG_{inj}) peut être calculée selon l'Équation 4.^[12] $E_{BV(SCp)}$ est le potentiel du niveau de Fermi de la bande de valence du semi-conducteur et e la charge élémentaire.

$$\Delta G_{inj} = e(E_{BV(SCp)} - E_{S^*/S^-})$$

Équation 4 : Enthalpies libres d'injection de lacunes électroniques dans NiO.

L'enthalpie libre de régénération du sensibilisateur dans son état fondamental par le médiateur rédox (ΔG_{reg}) peut être calculée selon l'Équation 5,^[12] où $E_{M^+/M}$ est le potentiel rédox du couple médiateur.

$$\Delta G_{reg} = e(E_{S/S^-} - E_{M^+/M})$$

Équation 5 : Enthalpies libres de régénération avec un médiateur rédox M^+/M .

L'expression de ces enthalpies libres en eV permet de simplifier l'expression à la simple différence de deux potentiels rédox.

Pour être considéré comme un processus de transfert électronique favorable thermodynamiquement, ΔG_{inj} et ΔG_{reg} doivent être négatifs (en pratique $< -0,3$ eV). La réaction est alors dite exergonique. Dans le cas contraire, elle est dite endergonique et n'est donc pas favorable. Plus ces valeurs seront négatives plus les réactions de transfert électronique seront favorisées thermodynamiquement. Pour faire un bilan de ces considérations thermodynamiques il est donc nécessaire que :

- Concernant l'étape d'injection de lacunes, le potentiel de réduction du sensibilisateur à l'état excité soit supérieur au potentiel de la bande de valence du SCp.

$$E_{S^*/S^-} > E_{BV(SCp)}$$

- Concernant l'étape de régénération, le potentiel de réduction du sensibilisateur à l'état fondamental soit inférieur au potentiel rédox du couple servant de médiateur.

$$E_{S/S^-} < E_{M^+/M}$$

3 - Objectif ultime : la cellule tandem

Il existe plusieurs modèles de cellules tandem déjà développés dans la littérature employant deux cellules de type n empilées,^[14,15] ou des DSSC associées à des cellules photovoltaïques organiques ou inorganiques.^[16,17] Nous nous concentrerons sur les cellules tandem montées en série associant au sein du même dispositif, une n-DSSC et une p-DSSC. Ce concept a été introduit pour la première fois par He *et al.* associant une photoanode de TiO_2 sensibilisé avec un colorant à base de complexe de ruthénium (N3) et une photocathode de NiO sensibilisé avec l'érythrosine B (Figure 4).^[18]

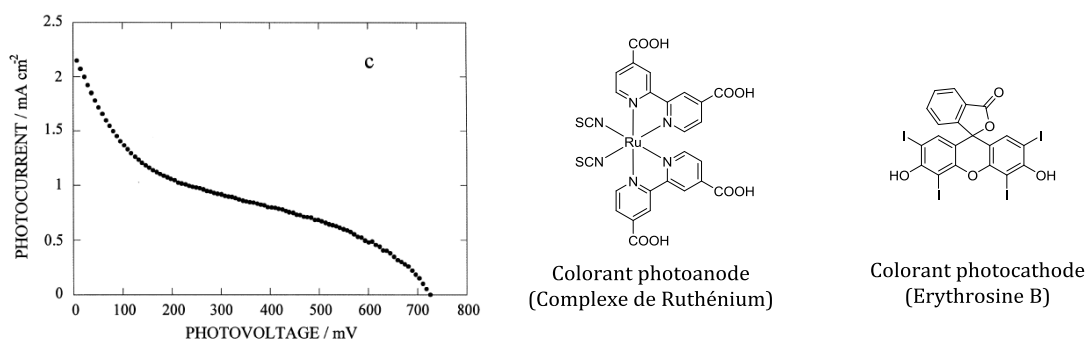


Figure 4 : Courbes $J=f(V)$ de la cellule tandem décrite par He et al. en 1999 et structures des colorants utilisés pour la sensibilisation des photoélectrodes. Courbes issues de la publication de He et al.^[18]

Un tel dispositif présente l'intérêt de développer en théorie une tension supérieure à celle atteinte par l'une ou l'autre des cellules montées avec les électrodes séparément. En effet, la principale particularité de cette catégorie de dispositifs repose sur l'indépendance de la V_{oc} vis-à-vis du médiateur rédox.^[7] La tension de circuit ouvert se définit alors comme la différence entre les niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs, proche du potentiel de la bande de conduction du SCn ($E_{BC(SCn)}$) et de celui de la bande de valence du SCp ($E_{BV(SCp)}$) comme explicité dans l'Équation 6.

$$V_{oc} = E_{Fermi}(SCp) - E_{Fermi}(SCn)$$

Équation 6 : Calcul de la V_{oc} maximale dans une cellule à colorant tandem.

L'intérêt de concevoir des cellules tandem repose également sur le principe d'associer des sensibilisateurs dont l'absorption est complémentaire afin de collecter le plus efficacement possible l'énergie lumineuse incidente (Figure 5).^[7] De plus, la double-jonction ainsi créée, permet d'élever le rendement de conversion théorique à 42% (limite de Shockley-Queisser^[19]) au lieu de 33% pour une cellule simple jonction. La Figure 6 illustre le fonctionnement d'une cellule tandem np-DSSC. Les deux électrodes fonctionnent alors simultanément selon les processus détaillés précédemment.

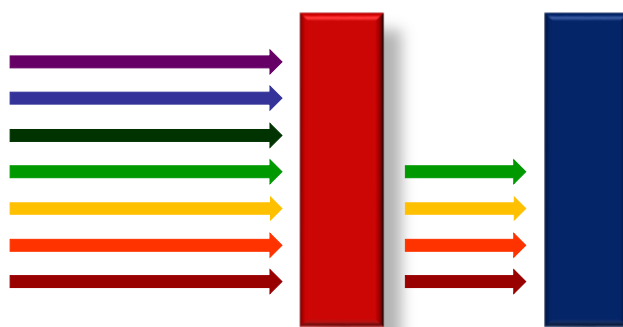


Figure 5 : Représentation schématique d'une cellule tandem DSSC. La première électrode absorbe les photons de haute énergie et la seconde les photons de basse énergie.

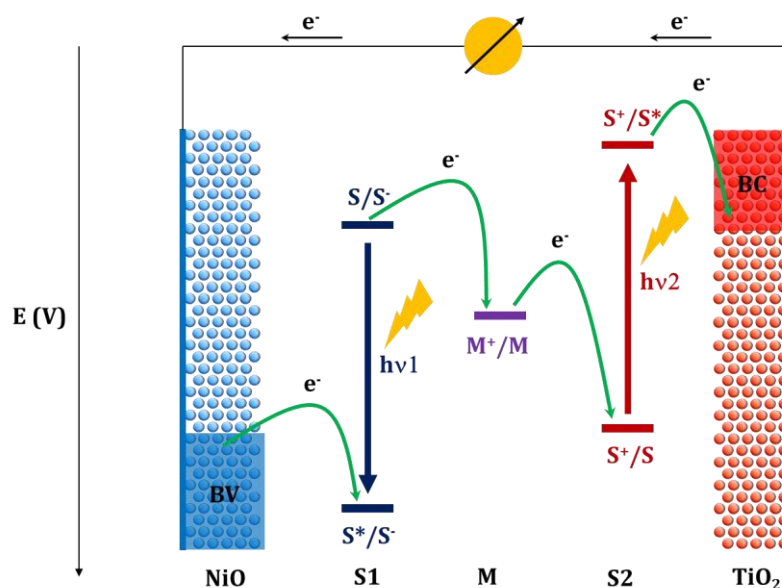


Figure 6 : Représentation schématique d'une cellule np-DSSC tandem et de son fonctionnement.

Plusieurs exemples de la littérature montrent le potentiel prometteur des cellules tandem. L'exemple le plus frappant reste certainement celui de la première cellule tandem np-DSSC dépassant 1,9% de rendement de photo-conversion publié par Nattestad *et al.* en 2010. Les auteurs démontrent alors que les performances d'une cellule tandem sont capables de dépasser les performances des deux cellules mono-jonction prises séparément (Figure 7 : haut).^[20] Les colorants utilisés étaient alors le complexe de ruthénium N719 (photo-anode) et le TPA-6T-PMI (photo-cathode) avec un électrolyte fondé sur le couple I_3^-/I^- .

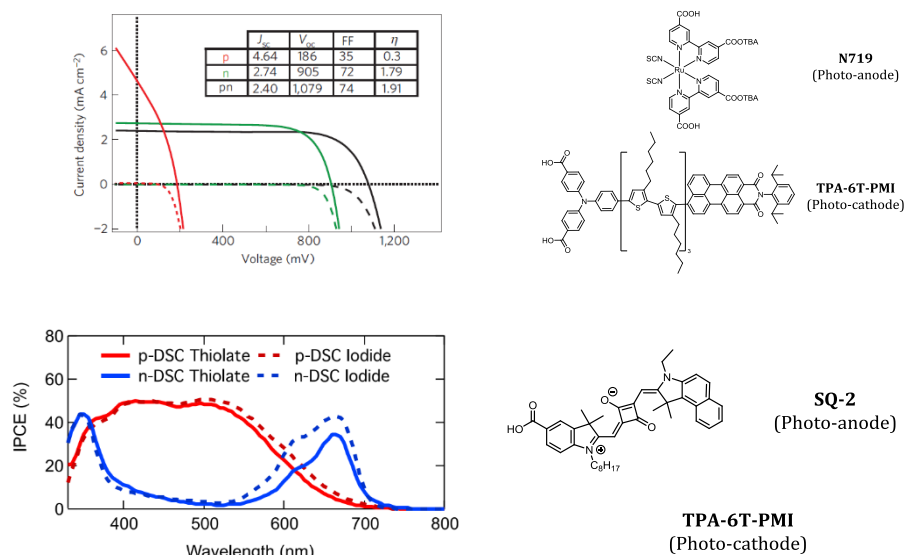


Figure 7 : Haut : Courbes $J=f(V)$ sous illumination et dans l'obscurité des cellules n-DSSC, p-DSSC et np-DSSC montrant l'accroissement de la V_{oc} , figure issue de la publication de Nattestad *et al.*^[20]
 Bas : spectre IPCE des cellules n-DSSC (sensibilisée avec un colorant squaraine, courbe bleue) et p-DSSC (sensibilisée avec un colorant pérylène monoimide, courbe rouge) servant à l'élaboration de cellules tandem np-DSSC avec deux types d'électrolytes, figure issue de la publication de Powar *et al.*^[21]

Dans le prolongement de cette étude, les travaux de Powar *et al.* démontrent bien le bénéfice que représente l'utilisation de colorants complémentaires en absorption, basés sur les motifs pérylène monoimide (TPA-6T-PMI) et squaraine (SQ-2) (Figure 7 : bas).^[21]

Il faut également rappeler les travaux de Wood *et al.* sur le développement de colorants (pour la photo-cathode) dont l'absorption sur une large gamme de longueurs d'onde permet d'améliorer significativement les performances de cellules tandem de 1,1% pour l'association **P1/D35** dont les deux spectres d'absorption se chevauchent à 1,7% pour l'association **CAD3/D35** dont les spectres d'absorption sont complémentaires (Figure 8).

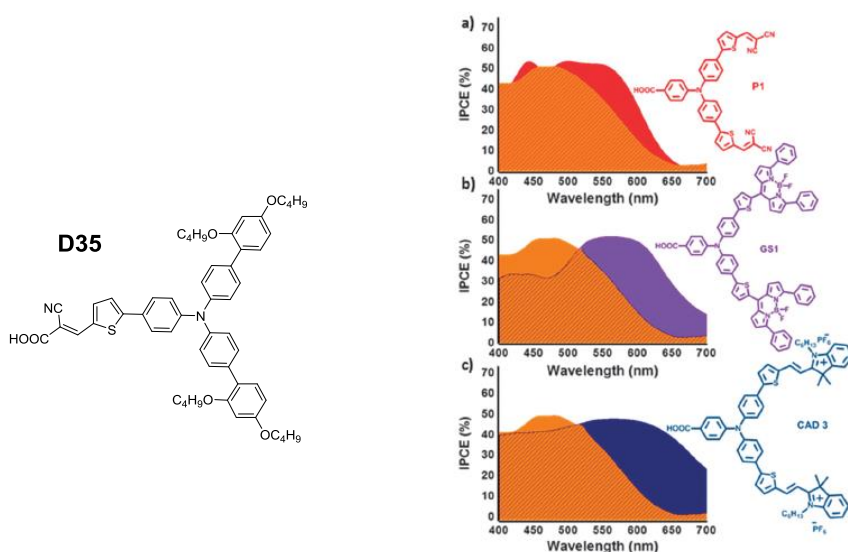


Figure 8 : Gauche : Structure du colorant D35 employé pour la conception de cellules tandem np-DSSC
Droite : Spectres IPCE superposés des n-DSSC et p-DSSC pour chaque sensibilisateur (structure adjacente), montrant le chevauchement des spectres de P1 et D35 et la complémentarité des spectres de CAD3 et D35. Figure issue de la publication de Wood *et al.*^[22]

Au sein des cellules np-DSSC montées en série, la densité de courant de l'électrode la plus faible impose la densité de courant globale. C'est pourquoi, il est nécessaire de développer des photocathodes beaucoup plus efficaces. Le rendement maximum des p-DSSC est aujourd'hui de 2,5%^[23] contre 13-14%^[24,6] pour les n-DSSC. La photocathode reste donc le maillon faible des cellules np-DSSC tandem.

B. Caractérisations photovoltaïques

1 - Courbe densité de courant-tension

Les performances photovoltaïques d'une cellule peuvent être évaluées par différentes méthodes de caractérisation en fonction des informations recherchées. Néanmoins, la méthode la plus générale et répandue consiste à tracer la densité de courant surfacique débitée en fonction de la différence de potentiel imposée entre les deux électrodes et sous éclairage, avec une lumière d'intensité calibrée.

Plusieurs paramètres clés peuvent être extraits de l'enregistrement de la courbe $J=f(V)$ (Figure 9) afin de déterminer le rendement de photoconversion (η).^[11]

- La **densité de courant de court-circuit J_{sc} (mA.cm^{-2})** : elle est définie comme l'intensité de courant débitée par unité de surface lorsque la tension entre les deux électrodes est nulle (situation de court-circuit) sous éclairement. Ce paramètre est lié aux propriétés d'absorption de la cellule et donc du sensibilisateur (densité optique et couverture spectrale) et rendement d'injection et de collecte des charges (développé plus avant dans ce chapitre).
- La **tension de circuit ouvert V_{oc} (mV)** : elle est définie comme la tension entre les deux électrodes lorsque la densité de courant délivrée par la cellule est nulle (situation de circuit ouvert) sous éclairement. La V_{oc} maximale correspond thermodynamiquement à la différence entre le niveau de Fermi de la bande de valence du SCp et le potentiel rédox du couple médiateur.

$$V_{oc \text{ max}} = E_{BV (SCp)} - E_{(M^+/M)}$$

- La **puissance surfacique maximale P_{max} (mW.cm^{-2})** : il s'agit de la puissance maximale pouvant être délivrée par la cellule. Elle peut être exprimée comme le produit de la tension ($V_{P_{max}}$) et de la densité de courant ($J_{P_{max}}$) et correspond à l'aire A_1 du rectangle de plus grande surface qui peut être inscrit sous la courbe $J=f(V)$ (Figure 9).
- Le **facteur de forme FF (%)** : il est défini comme le rapport de la puissance maximale délivrée sur le produit de la tension de circuit ouvert V_{oc} et de la densité de courant de court-circuit J_{sc} correspondant au rapport des aires A_1 sur A_2 (Figure 9, Équation 7). Il rend compte du caractère redresseur de la cellule (effet diode) et il est principalement limité par les réactions de recombinaison de charges (comme détaillé plus loin dans ce chapitre), mais aussi par la diffusion de l'électrolyte dans l'espace inter-électrode ou encore par la réactivité de l'électrolyte à la contre-électrode.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{V_{P_{max}} \cdot J_{P_{max}}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{A_1}{A_2}$$

Équation 7 : Équation permettant d'obtenir le facteur de forme.

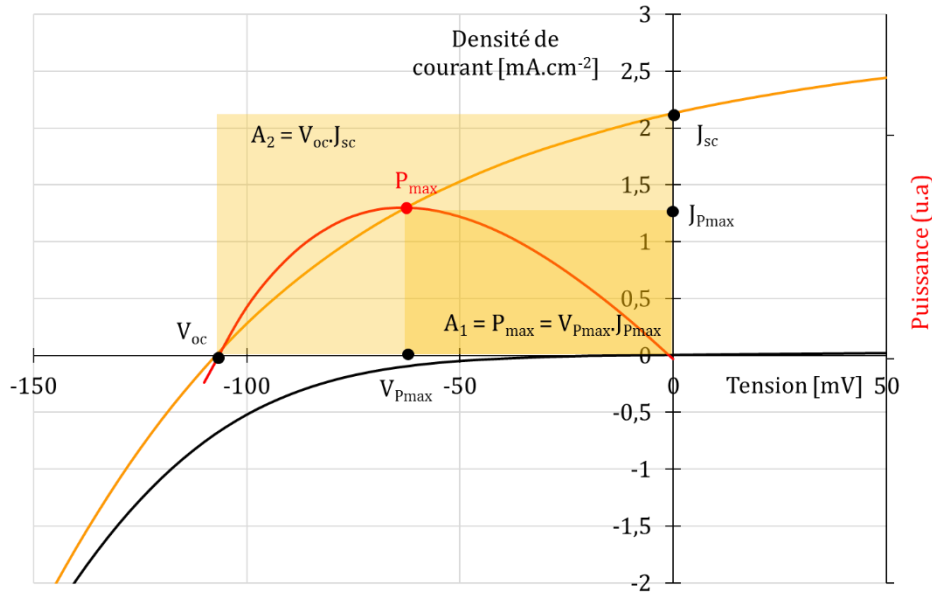


Figure 9 : Exemple de courbes $J=f(V)$ d'une cellule p-DSSC enregistrées dans l'obscurité (noir) et sous illumination AM 1.5 (orange) et points caractéristiques J_{sc} , V_{oc} , J_{pmax} , V_{pmax} , représentation des produits $V_{pmax} \cdot J_{pmax}$ et $V_{oc} \cdot J_{sc}$ sous forme d'aire : respectivement A_1 et A_2 . En rouge, représentation de la puissance ($P=U.I$) en fonction du potentiel.

A partir de ces paramètres clés, le rendement de photoconversion (η) peut être calculé comme le rapport de la puissance électrique maximale (P_{max}) délivrée sur la puissance lumineuse incidente (P_{inc}) selon l'Équation 8. La puissance incidente (P_{inc}) est dans la majorité des cas égale à 100 mW.cm^{-2} , correspondant à la norme AM 1.5 (rayonnement solaire traversant 1,5 fois l'épaisseur de la couche atmosphérique arrivant avec une inclinaison de 45° à travers un ciel parfaitement dégagé).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{inc}}$$

Équation 8 : Calcul du rendement de photoconversion.

2 - Spectre d'action ou mesure du rendement quantique externe (EQE)

En complément de la courbe $J=f(V)$, les performances photovoltaïques d'une cellule peuvent être étudiées au travers de la mesure du spectre d'action (aussi appelé spectre IPCE). L'IPCE (*incident photon to current efficiency*) correspond au ratio du nombre d'électrons effectivement injectés dans le circuit externe sur le nombre de photons incidents irradiant la cellule en fonction de la longueur d'onde de ces derniers. La juxtaposition de ces valeurs permet de tracer un spectre dont l'aire sous la courbe est directement proportionnelle au J_{sc} (Équation 10). L'IPCE peut aussi être exprimé en fonction de trois facteurs clés : LHE, ϕ_{inj} , η_{coll} (Équation 9).

$$IPCE (\%) = \frac{\text{Nombre d'électrons générés dans le circuit}}{\text{Nombre de photons incidents}} = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_{coll}$$

Équation 9 : Expression de l'IPCE.

$$J_{sc} = \int qF(\lambda).IPCE(\lambda).d\lambda$$

Équation 10 : Expression de la J_{sc} en fonction de l'IPCE. $F(\lambda)$ est le flux de photons incidents par longueur d'onde. q la charge électronique.

L'efficacité de collecte de la lumière ou LHE (Light Harvesting Efficiency)

Le LHE correspond à la fraction de la lumière absorbée par l'électrode en fonction de la longueur d'onde du photon incident. Il est dépendant du coefficient d'extinction molaire du sensibilisateur considéré et de la gamme spectrale couverte. La détermination précise du LHE (Équation 11) nécessite l'emploi d'un film transparent afin de pouvoir mesurer la densité optique (DO) de l'électrode. Les électrodes de NiO utilisées au cours de ces travaux ne possèdent pas cette propriété à cause de l'absorbance intrinsèque du semi-conducteur et du caractère diffusif des électrodes, c'est pourquoi il a été difficile d'évaluer quantitativement le LHE des cellules réalisées. Celui-ci peut néanmoins être apprécié visuellement ou par des mesures de taux de greffage du sensibilisateur par unité de surface géométrique.

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-DO(\lambda)}$$

Équation 11 : Expression de LHE.

Le rendement d'injection des lacunes électroniques (ϕ_{inj})

Il s'agit du rendement quantique d'injection de lacunes électroniques depuis le sensibilisateur photoexcité vers la bande de valence du SCp. Il est dépendant de la vitesse d'injection de lacunes et pondéré par les vitesses des autres processus de désactivation de l'état excité du sensibilisateur S^* (luminescence, croisement inter-système, conversion interne...).

$$\phi_{inj} = \frac{k_{injection}}{k_{injection} + \sum k_{désactivation}}$$

Équation 12 : Expression de Φ_{inj} en fonction des constantes de vitesse d'injection et des processus de désactivation.

Le rendement de collection des charges (η_{coll})

Le rendement de collection correspond à la fraction de charges collectées dans le circuit externe par rapport à celles injectées dans le SC. Il est fortement dépendant de l'efficacité du processus de régénération du colorant par le médiateur rédox et des recombinaisons de charges intervenant entre le sensibilisateur et

le SCp et à l'interface entre le médiateur rédox et le SCp. Ce point sera plus amplement développé dans le paragraphe suivant.

C. Problématiques des p-DSSC à base de NiO

Depuis les premières études réalisées sur des photocathodes de NiO sensibilisé et notamment les travaux de G. Boschloo *et al.* sur le système coumarine (C343)/NiO,^[25] des problématiques inhérentes aux p-DSSC ont été mises au jour. Elles concernent notamment la cinétique du processus d'injection, et surtout les processus de recombinaison de charges beaucoup plus rapides (quelques picosecondes) que ceux observés pour les n-DSSC (de l'ordre de la milliseconde).^[25] D'autre part, l'utilisation d'un électrolyte fondé sur le couple triiodure/iodure ainsi que la coloration intrinsèque du NiO apportent des problématiques supplémentaires dont la teneur est détaillée dans la suite de cette partie.

1 - Propriétés optiques du film mésoporeux de NiO

Le NiO est un semi-conducteur à large gap optique (3,4 à 4,6 eV en fonction des études expérimentales)^[26] et qui devrait donc être transparent dans le domaine du visible. Or, il apparaît à l'œil nu, de gris à noir en fonction de l'épaisseur (Figure 10).

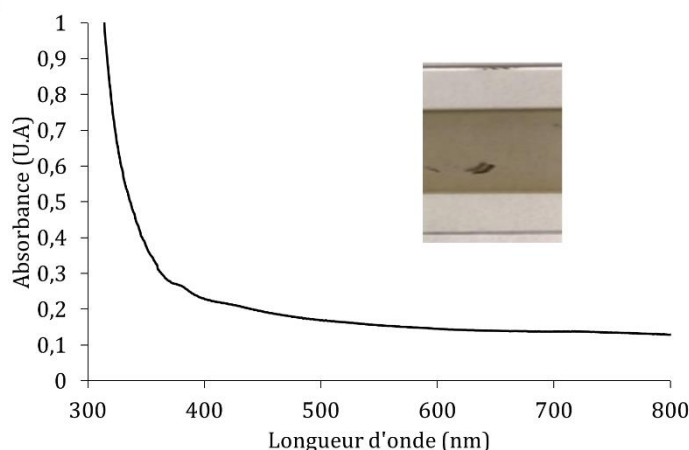


Figure 10 : Spectre d'absorption en transmission d'une électrode de NiO d'une épaisseur de 800 nm environ non sensibilisée et préparée par Doctor blading et photographie de cette électrode.

Plusieurs raisons ont été invoquées pour expliquer cette coloration. La première résulte directement du caractère « type p » de NiO. En effet, NiO n'est en réalité pas un matériau stœchiométrique (Ni_{1-x}O) et c'est ce qui lui donne son caractère de SCp. Pour compenser l'excès en oxygène, des espèces Ni^{III} (NiOOH , Ni_2O_3 ...) se forment.^[27,28] Les espèces Ni^{III} jouent alors le rôle de dopant et sont responsables de l'apparition de lacunes dans la bande de valence du NiO. Or, Ni^{3+} présente une coloration noire en comparaison de Ni^{2+} du fait de transitions d-d. Une autre explication repose sur l'existence au sein du réseau d'espèces Ni^0 (prouvé par DRX).^[29] Ces particules de nickel métallique seraient le résultat de la réduction du Ni^{2+} et Ni^{3+} lors de l'étape de frittage.^[30] Les deux interprétations sont vraisemblables pour expliquer la couleur grise du NiO. En tous les cas, le NiO présente une bande d'absorption large depuis 300 nm et s'étendant jusque

dans l'infrarouge recouvrant ainsi l'ensemble du spectre visible (Figure 10).^[31] Ainsi, une problématique importante consiste à obtenir un film sensibilisé présentant une forte densité optique en minimisant l'absorbance du NiO par rapport à celle du colorant afin de maximiser la collecte de photons incidents uniquement par ce dernier.

2 - La cinétique d'injection de lacunes

Des études menées par les groupes de Wu^[32,33] et Hammarström^[34–36] démontrent qu'après l'excitation du sensibilisateur, le processus d'injection de lacunes intervient extrêmement rapidement (souvent en quelques picosecondes). Avec de telles vitesses, l'injection de lacunes peut être considérée comme un processus très efficace et n'est donc que rarement considérée comme la cause principale des faibles performances photovoltaïques mesurées dans les p-DSSC.

Les travaux de Daeneke *et al.*^[37] sur le sensibilisateur PMI-6T-TPA (structure détaillée plus avant dans ce chapitre Figure 27) ont consisté à réaliser une étude par absorption transitoire en faisant varier le potentiel de l'électrode de NiO (donc la force motrice d'injection). Ils montrent que le rendement quantique d'injection des lacunes chute fortement lorsque le niveau de Fermi du SC se déplace vers les potentiels proches de la V_{oc} .^[37]

La force motrice d'injection reportée dans la littérature pour une multitude de sensibilisateurs varie généralement entre -0,3 eV^[38] et -0,8 eV.^[39,40] Cependant, un exemple décrit par Ji *et al.*^[33] montre que même avec une force motrice d'injection très proche de 0 (-0,1 eV), le processus d'injection a lieu en quelques picosecondes (0,15 à 2 ps). Afin d'expliquer cela, un phénomène de transfert électronique du NiO vers la HOMO du sensibilisateur par effet tunnel a été invoqué. Cet exemple met en lumière la singularité de cette problématique, probablement encore mal comprise.

3 - Les recombinaisons de charges géminées et interfaciales

a. A quoi correspondent-elles ?

Le bon fonctionnement d'une cellule solaire réside dans sa capacité à séparer de manière efficace une charge positive et une charge négative. Les recombinaisons de charges durant les différentes étapes du fonctionnement de la cellule sont autant d'énergie lumineuse non convertie en courant électrique.

Le premier processus de recombinaison délétère, appelé recombinaison des charges géminées, résulte de la réaction entre l'électron sur le sensibilisateur réduit et une lacune photo-injectée présente dans le SCp (h^+) (Équation 13 et Figure 11) à l'interface NiO-colorant. Le sensibilisateur réduit est alors oxydé pour retrouver son état fondamental. L'énergie apportée par l'excitation du colorant est définitivement perdue.

Le deuxième processus de recombinaison, appelé recombinaison interfaciale, est le résultat de la réaction entre le médiateur sous sa forme réduite (M) et une lacune présente dans le SCp (h^+) (Équation 13,

Figure 11) à l'interface NiO-électrolyte. Une fois de plus l'énergie lumineuse véhiculée par un photon est perdue.

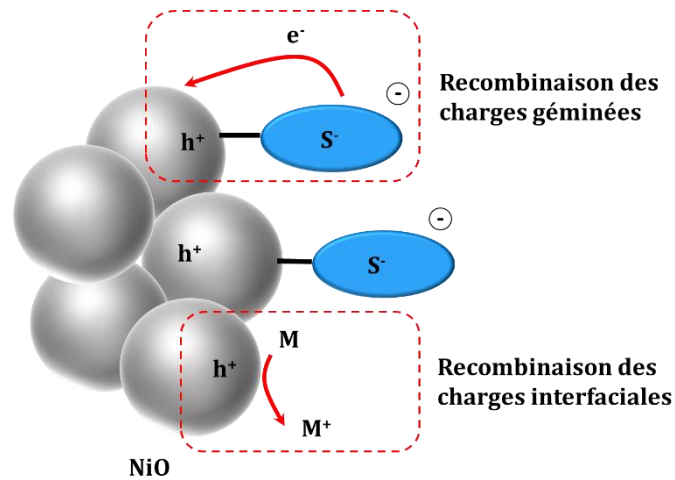
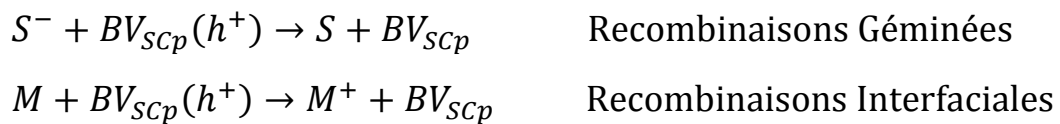


Figure 11 : Représentation schématique du processus de recombinaison des charges géminées et de recombinaison des charges interfaciales.



Équation 13 : Réactions de recombinaison des charges intervenant dans une p-DSSC.

Un troisième processus de recombinaison peut exister à l'interface FTO-électrolyte mais il semble peu influent dans la majorité des études menées sur le sujet.^[41]

b. Comment les recombinaisons de charges influencent-elles les performances de la cellule photovoltaïque ?

Chacun de ces phénomènes de recombinaison de charges joue évidemment un rôle majeur sur la densité de courant débitée (J) par la cellule car chaque charge perdue engendre une diminution du courant électrique collecté dans le circuit externe. En outre, la tension délivrée est diminuée en raison de la baisse de concentration de charges dans la bande de valence, ce qui affecte le niveau de Fermi du SC.

En effet, sous illumination et dans le cas où le taux de recombinaison de charges est nul ou faible, les lacunes électroniques s'accumulent dans le SCp. Ce processus fait varier vers des valeurs plus positives le niveau de Fermi du SCp et a pour effet mécanique d'accroître la V_{oc} mesurée (résultant de la différence entre le potentiel rédox du médiateur et le potentiel de Fermi du SCp)(Figure 12 : droite).

En revanche, lorsque les phénomènes de recombinaison de charges sont importants, cela signifie que les lacunes électroniques injectées dans le SCp sont neutralisées avant d'être extraites. L'accumulation de lacunes est alors beaucoup moins importante que dans le cas précédent. Le niveau de Fermi du SCp reste donc plus proche du potentiel rédox du médiateur, conduisant à une plus faible V_{oc} (Figure 12 : gauche).

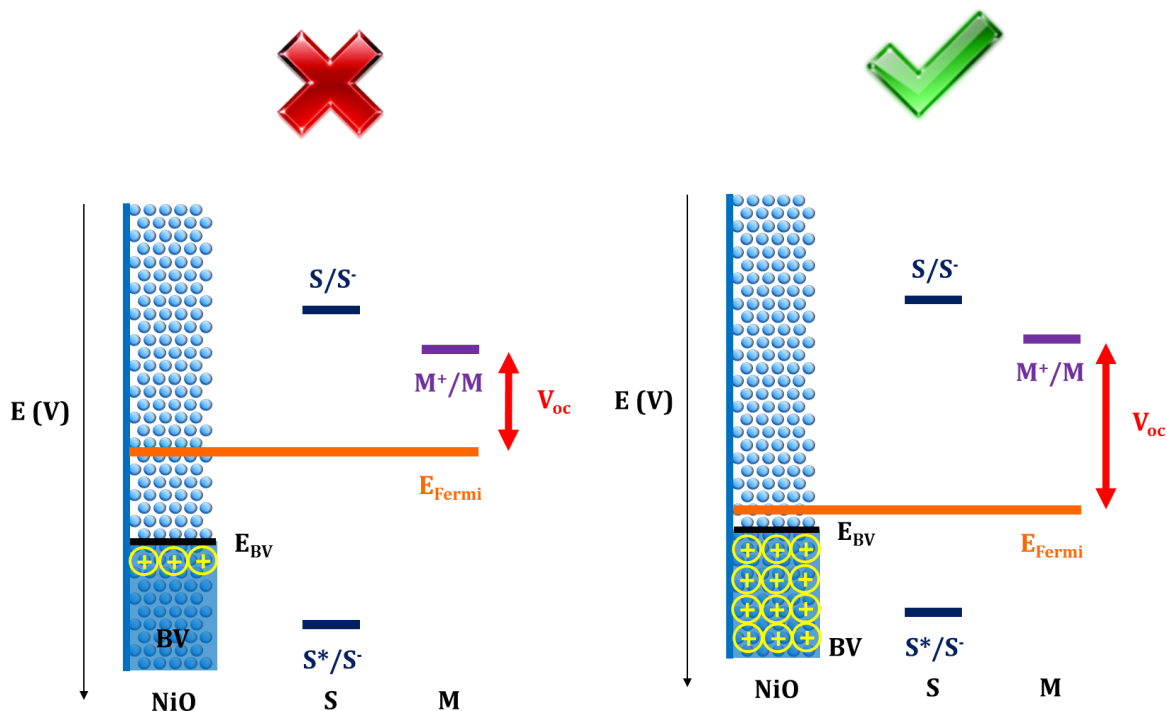


Figure 12 : Représentation schématique des niveaux électroniques de la cellule dans le cas où le taux de recombinaison est élevé (gauche) et où le taux de recombinaison est faible (droite).

Les recombinaisons de charges diminuent à la fois la densité de courant et la tension et elles constituent très probablement les réactions parasites les plus importantes. Ces dernières doivent être minimisées pour accéder à des p-DSSC plus efficaces.

c. Que sait-on précisément des recombinaisons sur NiO ?

Un très grand nombre de colorants développés donne des taux de recombinaison de charges géminées très importants, du fait de la vitesse de recombinaison rapide.^[25] Il s'agit donc d'un phénomène relativement général pour les photo-cathodes de NiO.

Le groupe de Wu *et al.* a étudié en détails par spectroscopie d'impédance électrochimique le processus de recombinaison sur électrode de NiO sensibilisé en présence d'un électrolyte fondé sur le couple I_3^-/I^- .^[41] Ce qu'il ressort de cette étude est relativement simple à résumer. Sous illumination et à faible différence de potentiels entre les deux électrodes (proche de J_{sc}), le taux de recombinaison de charges géminées est élevé. A forte différence de potentiels (proche de V_{oc}), les deux types de recombinaisons interfaciales et géminées s'additionnent. Les recombinaisons de charges interfaciales deviennent importantes car la force motrice d'oxydation de I^- sur NiO augmente. Ces travaux montrent très bien l'influence de ces pertes sur le facteur de forme (FF). De plus il est avancé que l'interface FTO/électrolyte participe peu aux recombinaisons.^[41]

La présence d'un niveau intragap dans la structure de bande de NiO et la forme non exponentielle de la bande de valence pourrait également expliquer le fort taux de recombinaison observé sur ce semi-conducteur (NiO) comme le montrent les travaux de D'Amario *et al.* (Figure 13).^[42]

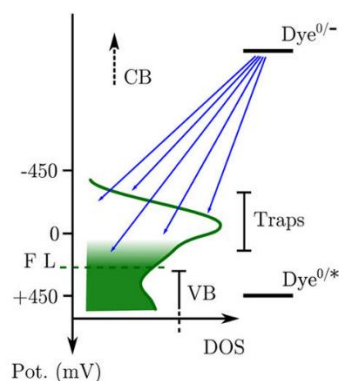


Figure 13 : Densité d'états de NiO et représentation des pièges surplombant la bande de valence. Figure reproduite de la publication de D'Amario *et al.*^[42]

Le caractère capacitif du NiO peut également représenter une explication au fort taux de recombinaison. En plus de rendre difficile la quantification précise de la mesure d'extraction des charges ou de perturber certaines mesures telles que les mesures d'impédance électrochimique,^[37] cette propriété peut également influencer la manière dont circulent les charges au sein du film poreux de NiO.

La faible conductivité de NiO est parfois invoquée comme une des raisons aux faibles performances des p-DSSC utilisant ce matériau.^[43] Cependant, une étude menée par D'Amario *et al.* a montré qu'un film de faible épaisseur de NiO pouvait soutenir une densité de courant de 10 mA.cm⁻² à 0,5 V et 20 mA.cm⁻² à 1 V ^[44] montrant que la conductivité n'était peut-être pas le problème principal.

Le mécanisme de conduction des lacunes électroniques dans NiO n'est pas clairement élucidé mais pourrait constituer une explication au fort taux de recombinaison de charges dans les p-DSSC. Il existe deux théories. La première suggère un déplacement des lacunes en surface par saut (hopping) entre les ions Ni²⁺ et Ni³⁺ localisés en surface, ce qui pourrait expliquer le taux de recombinaison élevé.^[7] D'Amario *et al.* ont proposé en 2014 un mécanisme de transport interne prédominant.^[44] Des mesures d'impédance électrochimiques ont permis de montrer que la résistance de Warburg (résistance relative au transport de lacunes dans NiO) ne variait pas en présence ou en absence de lithium (Li⁺) dans l'électrolyte et servant de dopant de surface. Or, dans le cas d'un transport de charges en surface des nanoparticules, l'apport en lithium devrait modifier la résistance de Warburg.

Les causes précises du taux de recombinaison élevé dans les p-DSSC restent donc encore très discutées et sont loin d'être totalement élucidées.

4 - Médiateur rédox triiodure/iodure

Le couple triiodure/iodure est sans conteste le plus utilisé depuis l'apparition des DSSC aussi bien dans les DSSC de type n que de type p. Dans les cellules de Grätzel, il présente l'avantage de permettre des réactions rédox rapides avec le colorant oxydé et très lentes avec les électrons dans la BC de TiO₂.^[5] Cependant, il a l'inconvénient d'être coloré, particulièrement lorsque l'iode est employé à de fortes concentrations. Son emploi dans une p-DSSC limite de plus la V_{oc} à 200 mV, mais celle-ci reste souvent

voisine de 100 mV. En outre, pour la régénération du colorant réduit, qui est un processus monoélectronique, le couple à considérer est I_3^-/I_2^- (dont le potentiel rédox est de -0,32 V/ECS), ce qui nécessite un potentiel de réduction plus cathodique pour les sensibilisateurs utilisés.^[12] De plus, la nature corrosive de l'iode peut induire des problèmes de stabilité sur le dispositif final et particulièrement sur NiO. Enfin, les travaux de Zhu *et al.* ont montré que l'ion triiodure est une espèce photoactive (I_3^{*-}) et qu'il contribue de manière significative à la production de courant en injectant des lacunes dans la BV de NiO ($I_3^{*-} \rightarrow I_2^- + I \cdot$ et $I_2^- + NiO \rightarrow NiO(h^+) + 2 I^-$).^[45]

D. Comment résoudre ces problématiques *via* les différents composants ?

1 - Le semi-conducteur

a. L'oxyde de nickel (NiO)

NiO est un semiconducteur de type p non stœchiométrique ($Ni_{1-x}O$). La bande de valence, impliquée dans le processus d'injection de lacune, est reportée dans la littérature comprise entre 0,17 V/ECS^[31] et 0,46 V/ECS^[46] en fonction du type de mesure et de la méthode de préparation de NiO. Au cours de ces travaux elle sera prise égale à une valeur de 0,30 V/ECS, valeur la plus couramment utilisée dans la littérature.^[10,40]

Propriétés d'absorption et de diffusion de la lumière

Quelques études ont été menées dans le but de réduire les effets parasites liés à l'absorbance du NiO. L'augmentation de la cristallinité des nanoparticules de NiO permet notamment d'obtenir une meilleure transparence comme le montrent les photos d'électrodes dans les travaux de Zhang *et al.*^[47] Les travaux de Smecca *et al.*, qui utilisent l'épithaxie en phase vapeur pour faire croître de fines couches de NiO très cristallins et transparents, sont également intéressants à considérer mais les couches obtenues ne permettent pas d'obtenir, *a priori*, une absorbance suffisante pour avoir un LHE significatif.^[48]

La porosité et l'épaisseur du film de nanoparticules sont des points déterminants pour améliorer les propriétés d'absorption de l'électrode. En effet, le taux de charge en colorant sera *a priori* plus élevé sur un film possédant une surface spécifique importante. De plus, à porosité égale, un film sensibilisé épais présentera une absorbance plus élevée sans pour autant modifier le ratio d'absorbance colorant/NiO. En revanche, un film épais ne représente pas forcément un avantage. Plus le film est épais et plus les lacunes électroniques doivent diffuser sur une longue distance dans le matériau avant d'être extraites. Or, NiO est parfois présenté comme un matériau dans lequel la mobilité des lacunes est faible. De plus, les phénomènes de recombinaison interceptent les charges avant leur extraction (d'autant plus facilement si la conduction se fait en surface des particules). Pour toutes ces raisons, il est important de trouver le bon compromis au niveau de l'épaisseur optimale du film. Dans le cadre d'une étude menée conjointement au cours de ma thèse avec diverses équipes de recherche européennes, il est apparu qu'un film d'une épaisseur de 1 à 2 μm est optimal tandis qu'une surface spécifique supérieure à 40 $m^2.g^{-1}$ est préférable.^[49] En revanche, il est

difficile de faire un lien direct entre ces deux paramètres et les performances obtenues, car dans certains cas, même en respectant ces valeurs, les performances photovoltaïques restent faibles. De plus, l'exemple de Perera *et al.* montre que même avec une épaisseur importante (6,5 μm) il est possible d'obtenir de très hautes performances photovoltaïques.^[23]

Lutter contre les recombinaisons interfaciales : Traitements de surface de NiO et/ou FTO

Dans le but de réduire le taux de recombinaison, l'idée d'isoler le NiO de l'électrolyte *via* une couche d'interface a été plusieurs fois proposée. L'emploi d'une couche d'alumine créée par hydrolyse/condensation d'un alkoxyde d'aluminium puis traitement thermique a notamment été décrit par Uehara *et al.* en 2010 conduisant à une amélioration significative de la V_{oc} et notable de la J_{sc} .^[50] Un dépôt mieux contrôlé par ALD (*atomic layer deposition*) a permis à l'équipe de Wu de montrer l'influence de l'épaisseur de la couche d'alumine sur la V_{oc} et la J_{sc} prouvant la réduction du taux de recombinaison interfaciale et l'augmentation de la durée de vie des lacunes dans NiO. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'alumine conduit à une perte de J_{sc} à cause du rôle isolant de celle-ci, empêchant un transfert électronique entre le SCp et le colorant efficace.^[51]

Dans la même optique, le développement d'un traitement supplémentaire du film poreux de NiO à l'acétate de nickel ($\text{Ni}(\text{OAc})_2$) a permis de réduire les espèces $\text{NiO}(\text{OH})$ de surface sans modifier la structure poreuse et la cristallinité du matériau, conduisant principalement une amélioration de la J_{sc} mesurée.^[52]

De plus, il a pu être montré qu'un traitement UV-Ozone conduit à la formation d'espèces $\text{NiO}(\text{OH})$ additionnelles et qu'elles ont un impact négatif sur les performances photovoltaïques. Le post-traitement à l'acétate de nickel permet donc de passiver les défauts de surface et de prévenir partiellement le piégeage des lacunes électroniques.^[53]

Enfin, dans le but d'améliorer la jonction entre les nanoparticules de NiO et le FTO et également dans le but de prévenir les recombinaisons de charges interfaciales, le développement d'une couche fine de NiO dense entre la couche mésoporeuse et le FTO a été examiné par plusieurs équipes : en premier lieu par Gibson *et al.*^[54] (préparation par spin-coating) puis par Zhang *et al.*^[55] (50 nm d'épaisseur par dip-coating) ou encore par Perrera *et al.*^[23] (10 nm d'épaisseur par spin-coating). Les travaux de Ho *et al.* démontrent l'impact d'une couche de 200 nm d'épaisseur de NiO déposé par « spin-coating » (à partir d'une solution d'acétate de nickel) en mesurant une J_{sc} doublée par rapport à une cellule témoin sans couche dense, ce qui conduit à augmenter le rendement de photoconversion de 100%. Une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique montre une baisse de la résistance interfaciale associée, confirmant l'hypothèse d'une meilleure jonction FTO/NiO.^[56] L'effet positif de l'insertion d'une couche dense entre le FTO et la couche mésoporeuse est indubitable au regard des multiples résultats publiés à ce sujet. En revanche, l'épaisseur optimale est très différente selon la méthode de préparation et les publications.

b. Les semi-conducteurs de type p alternatifs au NiO

Dopage de NiO

Comme évoqué dans la première partie de ce chapitre, la V_{oc} maximale correspond à la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et le potentiel rédox du médiateur. Un des moyens d'augmenter la V_{oc} est donc de faire varier le niveau de Fermi du semi-conducteur en changeant le diagramme de bandes par modifications chimiques du matériau.

Quelques études ont été réalisées concernant le dopage de NiO par des métaux alcalins et alcalino-terreux, essentiellement le lithium et le magnésium dans le but de rendre le potentiel de la bande de valence plus anodique. Huang *et al.*^[57] reportent notamment une série de matériaux de formule $Ni_{1-x}Mg_xO$, qui permettent (avec un dopage à 10% en Mg) de doubler le rendement de photo conversion à la fois en augmentant la V_{oc} et la J_{sc} . Le dopage de 20% en Mg conduit à une haute V_{oc} (116 mV au lieu de 89 mV pour NiO pur) mais à une plus faible J_{sc} à cause d'une force motrice d'injection de lacune plus faible. En effet, si la bande de valence est plus profonde, l'enthalpie libre d'injection tend à être moins favorable (cf Équation 4, page 16). Le dopage au Li connaît également un certain engouement car il permet d'accroître significativement à la fois la V_{oc} et la J_{sc} et de changer la densité d'état du NiO de deux manières : d'une part en déplaçant le potentiel de la bande de valence vers une valeur plus positive, et d'autre part en déplaçant les niveaux intragap dans la même direction, ayant pour effet de réduire le taux de recombinaison.^[44] Un faible dopage de 1% semble alors être la valeur optimale.^[58]

Les delafossites

Les matériaux delafossites constituent probablement la classe de matériaux alternatifs la plus étudiée pour remplacer le NiO. Il s'agit d'une classe de matériaux fondés sur le cuivre (+I). La formule générale est $CuXO_2$ où X est un élément au degré d'oxydation +III. Hosono *et al.* ont montré que ce type de matériau (ici $CuAlO_2$) offre une conductivité de type p.^[59] Les delafossites possèdent des avantages indéniables pour la conception de p-DSSC. La configuration électronique d^{10} du Cu empêche les transitions d-d, ce qui évite la coloration du film. La mobilité des lacunes (10^{-1} - 10^{-2} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) est aussi souvent plus forte que celle de NiO (10^{-6} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) de même que la transparence (80% contre 40% pour NiO).^[60] De plus, les delafossites possèdent une bande de valence plus profonde que celle de NiO (0,49 V/ECS pour $CuGaO_2$ contre 0,33 V/ECS pour NiO).^[61] Il s'agit probablement là de l'argument le plus prometteur pour remplacer le NiO. Quatre types de delafossites ont été employées jusqu'à maintenant dans la fabrication de p-DSSC : $CuAlO_2$ ^[62], $CuBO_2$ ^[63], $CuCrO_2$ ^[46] et $CuGaO_2$ ^[61] (parfois dopé au Mg).^[64]

$CuAlO_2$ a été introduit en 2011^[62] et a permis d'atteindre une V_{oc} supérieure à 330 mV (BV plus profonde). En revanche, seule une J_{sc} de 0,30 $mA.cm^{-2}$ a pu être atteinte en raison d'une taille de particules trop large limitant grandement le LHE.^[62] Xu *et al.* ont en partie résolu cette difficulté en utilisant des particules de 35 nm (préparées sous atmosphère contrôlée à très haute température) et ont ainsi dépassé la barre des 1 $mA.cm^{-2}$.^[65]

CuGaO₂ a également été étudié, donnant de plus hautes valeurs de V_{oc} mais sans dépasser 0,40 mA.cm⁻² de J_{sc} . Encore une fois, la faible porosité du matériau final explique cette faible densité de courant.^[61] Le dopage au magnésium a, de plus, permis d'améliorer les propriétés de porosité du film et par là-même occasion, la densité de courant mesurée.^[64]

CuCrO₂ a également été employé et donne actuellement les meilleures performances pour cette famille de semi-conducteurs avec une valeur de J_{sc} proche de 2 mA.cm⁻² (avec le colorant TPA-6T-PMI).^[46] Le dopage au Mg donne encore une fois une amélioration significative des performances comme le montrent les travaux de Xiong *et al.*^[66]

En 2016, les travaux de Jiang *et al.* menés à Nantes ont permis de mettre en lumière un nouveau matériau pour les p-DSSC, le CuBO₂, qui grâce à une bande de valence plus profonde permet de dépasser les 450 mV de tension de circuit ouvert. Malheureusement, la très faible porosité du matériau ne permet pas de chimisorber suffisamment de sensibilisateurs pour débiter une large densité de courant (J_{sc} = 20 μA.cm⁻²).^[63] Il est aujourd'hui très difficile de comparer directement ces matériaux entre eux, étant donné que les conditions de mesures sont dans chaque cas différentes.

Autres oxydes

En 2015, Guldi *et al.* ont montré que l'association d'une photocathode de CuO poreux et d'un colorant de type phtalocyanine (absorbant dans les hautes longueurs d'onde) permettait d'atteindre des performances photovoltaïques proches de celles obtenues avec NiO (J_{sc} = 2,78 mA.cm⁻², η = 0,103%, Figure 14).^[67] Cependant, ce matériau présente une coloration rouge intrinsèque due à son faible gap optique (E_g = 1,4 eV).^[68] De plus, il est présenté comme sensible à la photocorrosion, ce qui rend son utilisation en cellule solaire difficile.^[61]

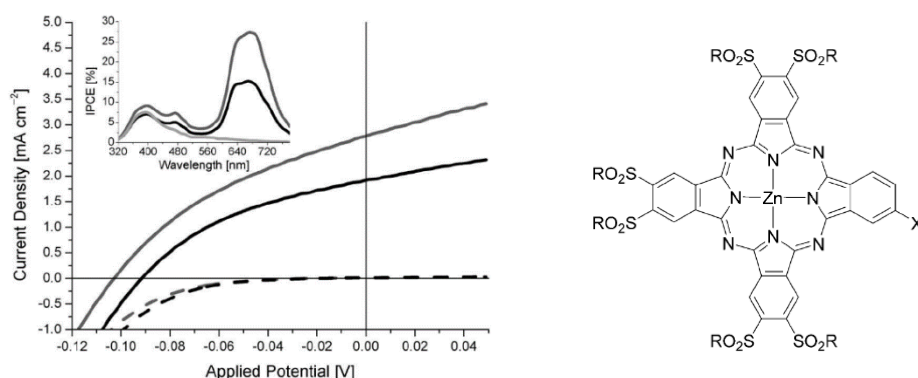


Figure 14 : Gauche : Courbes $J=f(V)$ sous illumination AM1.5 (traits plein) et dans l'obscurité (tirets) de cellules utilisant des photocathodes de CuO sensibilisé avec deux colorants de type phtalocyanines (structure à droite) avec un électrolyte basé sur le couple triiodure/iodeur. En médaillon sont donnés les spectres IPCE présentés dans la publication de Guldi *et al.*^[67]

D'autres oxydes tel que LaOCuS,^[69] ZnO dopé à l'azote,^[70] ou encore NiCo₂O₄ ont été examinés, parfois avec succès. NiCo₂O₄ offre notamment de hautes performances photovoltaïques avec le colorant N719,

colorant *a priori* peu adapté (J_{sc} dépassant $8,35 \text{ mA.cm}^{-2}$). Il est cependant curieux que cette découverte majeure n'ait pas donné lieu à de plus amples investigations.^[71]

Il faut encore citer l'exemple original donné par Huang *et al.* qui utilise une électrode mésoporeuse de ITO de $11 \mu\text{m}$ d'épaisseur sensibilisé avec des complexes de ruthénium. La densité de courant (de type p) atteint au mieux $5,96 \text{ mA.cm}^{-2}$ ce qui est assez exceptionnel pour une photo-cathode. ITO est un semi-conducteur de type n dégénéré. Le mécanisme n'est donc probablement pas le même que pour une photocathode de NiO sensibilisé classique.^[72]

Semi-conducteur non oxyde

Il existe quelques autres semi-conducteurs non-oxyde faisant l'objet d'investigations dans le but de fabriquer des p-DSSC : le CuSCN notamment.^[73,74] Sa transparence et la position de sa bande de valence à $0,4\text{-}0,7 \text{ V/ECS}$ en font un semi-conducteur de choix. Cependant, seules de faibles performances ont été obtenues. Il faut noter la difficulté que représente la sensibilisation de ce matériau car les fonctions d'accroche classiquement utilisées (acide carboxylique), ne sont pas adaptées.^[75] En effet, il ne s'agit pas d'un oxyde et ses propriétés sont en conséquence très différentes. ^[75-77] Il est encore possible de citer GaP qui a été l'objet d'études préliminaires montrant son potentiel pour l'application dans les p-DSSC.^[78]

2 - Le sensibilisateur

a. Propriétés générales

Le sensibilisateur est au cœur du fonctionnement d'une cellule à colorant et gouverne son efficacité. Le développement de nouveaux colorants conçus pour sensibiliser des matériaux de type p apparaît donc fondamental pour l'essor de cette technologie. Cependant, jusqu'à présent, peu de colorants ont été employés pour sensibiliser les semi-conducteurs de type p au regard de ceux adaptés aux semi-conducteurs de type n.^[79] Leur conception repose sur le principe inverse de ces derniers. La Figure 15 reprend deux exemples de la littérature en explicitant la conception de ces sensibilisateurs.^[39,80]

Dans le cas des p-DSSC, le but est de générer un état à charges séparées entre le SCp (contenant une charge positive sous forme de lacune électronique) et le colorant (accueillant provisoirement un électron supplémentaire : état radical anion du colorant). Pour favoriser cet état à charges séparées, le sensibilisateur doit de préférence posséder des caractéristiques précises :

- Une fonction d'ancrage pour assurer la liaison avec le SCp,
- Absorber la lumière du soleil de manière efficace,
- Vectorialiser les charges en possédant
 - un groupement électro-donneur proche des fonctions d'ancrage afin que l'orbitale HOMO soit localisée au plus proche du SCp et
 - un groupement attracteur ou accepteur (où est localisée la LUMO) à l'autre extrémité dans le but d'éloigner au maximum l'électron de la surface du SCp après l'étape d'injection,

- Des substituants empêchant la formation d'agrégats après immobilisation sur la surface du SC. En cas d'agrégation du colorant, la désexcitation rapide de ce dernier peut fortement affecter les performances.

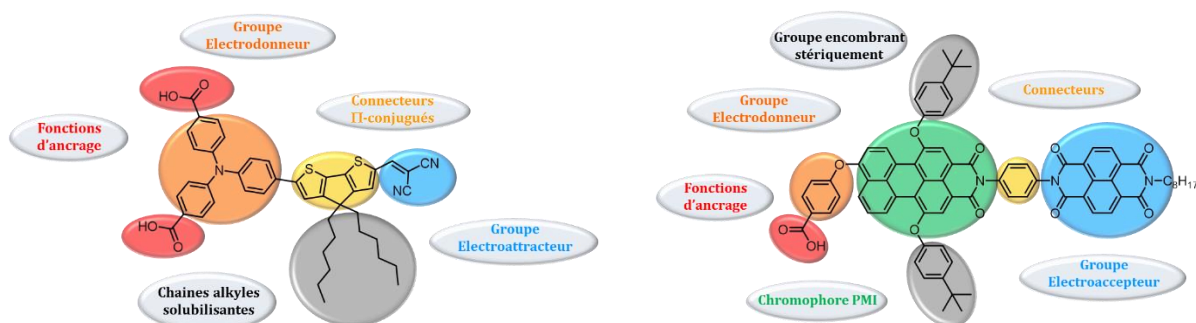


Figure 15 : Relations structure-propriétés pour deux sensibilisateurs de la littérature.

b. Rôle de l'ancrage

La fonction d'ancrage joue un rôle central dans l'efficacité des DSSC. En premier lieu, elle assure la liaison chimique entre sensibilisateur et semi-conducteur. En plus d'établir un lien solide entre ces deux composants, garantissant la stabilité du dispositif, elle conditionne fortement le couplage électronique existant entre le colorant et le semi-conducteur. Pour les p-DSSC, elle est ainsi en charge d'assurer un transfert rapide de lacunes depuis le sensibilisateur à l'état excité vers la bande de valence du semi-conducteur. Pour cela, il est nécessaire d'assurer la proximité entre la fonction d'ancrage et l'orbitale HOMO du colorant.

Afin d'augmenter la stabilité du lien entre le sensibilisateur et le SCp, une approche consiste à placer deux fonctions d'ancrage (ou plus) sur la molécule. Cette stratégie a été employée dans de nombreuses publications mais particulièrement dans les travaux de Chang *et al.* qui examinent deux colorants à base de squaraine possédant un ou deux acides carboxyliques (Figure 16).^[81] Le taux de charge et le rendement de photoconversion sont multipliés par deux avec la molécule possédant deux fonctions acide carboxylique (**p-SQ2**). En revanche, bien que cette stratégie conduise parfois à une amélioration des performances, il faut signaler que ce n'est pas toujours en raison d'un meilleur taux de greffage. En effet, d'autres paramètres peuvent influencer tels que la vitesse d'injection ou le taux de recombinaison de charges gémées.

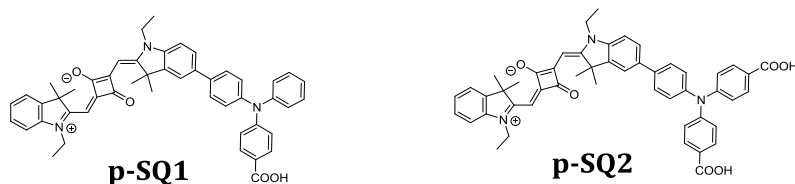


Figure 16 : Structure des colorants de type squaraine développés par Chang *et al.*^[81]

Plusieurs types de fonctions d'ancrage ont été testés pour les p-DSSC (Figure 17). Il est possible de citer évidemment l'acide carboxylique, qui équipe la très grande majorité des sensibilisateurs pour les p-

DSSC,^[11] la pyridine qui a été l'objet de quelques études comparatives,^[82,83] la fonction acétyle acétone (acac),^[84] la fonction catéchol,^[85] l'acide dicarbodithioïque,^[85] ou encore l'acide phosphonique.^[85,86]

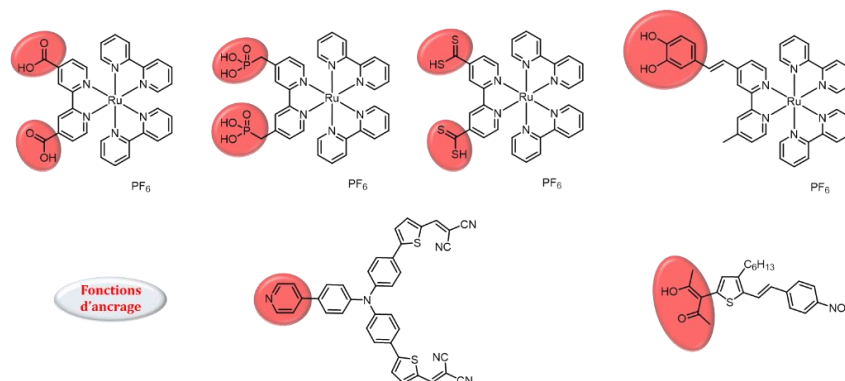


Figure 17 : Exemples de sensibilisateurs de la littérature avec différentes fonctions d'ancrage.^[82,84,85]

Le découplage de la fonction d'ancrage du reste du colorant peut s'avérer une stratégie payante pour limiter le taux de recombinaison des charges géminées. Les travaux de Gennari *et al.* montrent que le découplage complet (*via* des fonctions d'ancrage méthylphosphonate) de complexe d'iridium simple permet l'emploi d'électrolytes à base de cobalt, du fait d'une très longue durée de vie de l'état à charges séparées (Figure 18).^[86] Les travaux de Hao *et al.* supportent cette hypothèse bien que le taux de recombinaison pour les colorants examinés lors de cette étude (Figure 18, « Dye 2 ») soit important en raison d'un repliement du colorant à la surface du SCp.^[87] Du fait de la variation des propriétés des sensibilisateurs testés (absorption, enthalpies libres d'injection et de régénération, découplage...), il est difficile de conclure quant à l'efficacité relative d'une fonction d'ancrage par rapport à une autre.

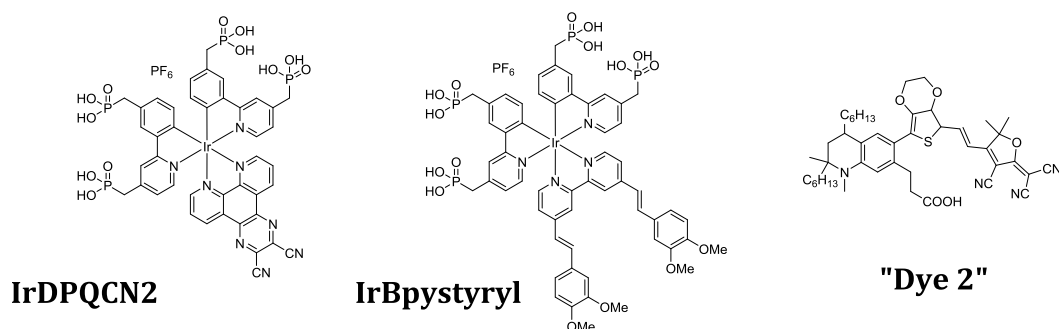


Figure 18 : Exemples de complexes d'iridium développés par Gennari *et al.*^[86] et de colorant étudié par Hao *et al.*^[87]

c. Propriétés d'absorption

Plusieurs familles de colorants ont déjà été exploitées pour les p-DSSC jusqu'à présent. En premier lieu, les colorants à transition localisée sur un cœur chromophorique (porphyrine,^[10,88] coumarine,^[89] isoindigo,^[90] perylène monoimide,^[20,39] squaraine,^[38] dicétopyrrolopyrrole^[91]...) (exemples de porphyrine et de coumarine en Figure 19). D'autre part, on peut citer les colorants présentant une transition de type transfert de charge. Ces colorants se caractérisent par leur capacité à induire un déplacement électronique au sein de la molécule depuis un groupe donneur vers un groupe accepteur et ainsi améliorer la

vectorialisation des charges. Cette caractéristique est particulièrement intéressante à exploiter dans l'application souhaitée. Afin d'optimiser ce déplacement, il est nécessaire d'assurer un fort degré de conjugaison entre les deux entités. La majorité des molécules de type donneur-accepteur développées pour les p-DSSC repose sur l'utilisation du donneur triphénylamine (TPA). En association avec ce fragment, un certain nombre de groupes électroaccepteurs a été employé dans le but d'affiner ou d'ajuster les propriétés d'absorption ou les propriétés électrochimiques du sensibilisateur (Figure 19) : le malononitrile et ses dérivés avec l'exemple du **P1**,^[92,93] le Bodipy,^[22] l'indolium,^[22,94] l'acide thiobarbiturique,^[95] le nitro,^[88]... Dans cette même catégorie, mais dans une conception complètement différente, il est possible de rajouter les complexes organométalliques dont la transition MLCT est exploitée pour l'absorption de la lumière visible avec l'exemple largement développé des complexes de ruthénium,^[33,85,96,97] ou encore d'iridium.^[86,98]

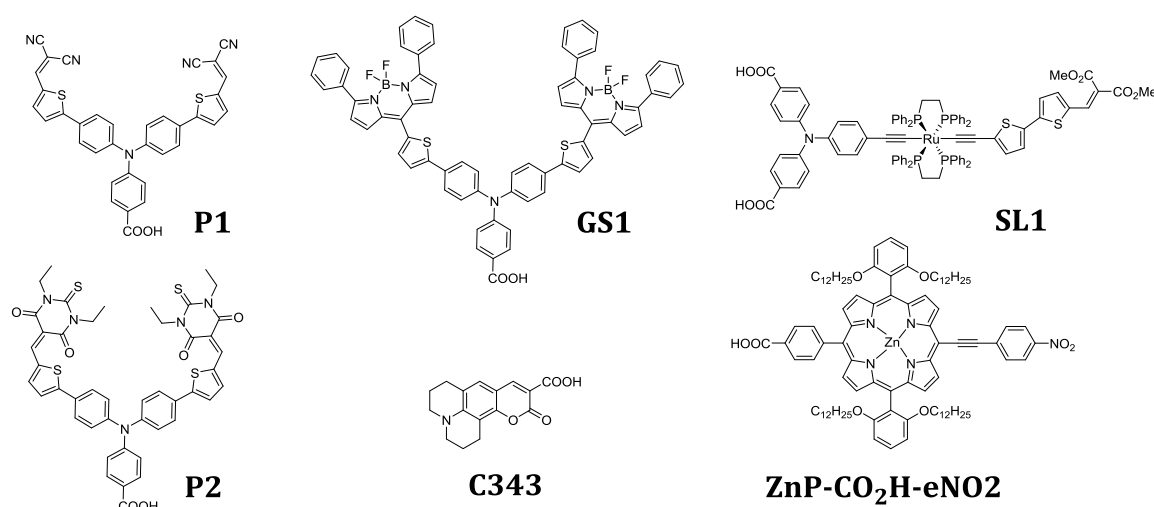


Figure 19 : Structure de sensibilisateurs développés dans la littérature de type « push-pull » avec un accepteur malononitrile (P1), thiobarbiturique (P2), Bodipy (GS1), et de type porphyrine (ZnP-CO₂H-eNO₂), coumarine (C343), ou complexe de ruthénium (SL1).^[88,97,99]

L'association de ces deux types de transition est souvent exploitée pour accroître le coefficient d'extinction molaire et/ou la couverture spectrale du sensibilisateur.

Le coefficient d'extinction molaire

Il s'agit d'une des propriétés les plus importantes pour concevoir un sensibilisateur efficace. Plus sa valeur sera élevée et plus le spectre d'absorbance de l'électrode sensibilisée sera intense. Il joue donc un rôle direct sur le LHE. En fonction du type de chromophore utilisé, deux stratégies sont possibles : la première consiste à choisir un chromophore possédant un coefficient d'extinction molaire très élevé (porphyrines, squaraines...), la seconde consiste à augmenter le nombre de groupes chromophoriques comme sur l'exemple des molécules « donneur-double accepteur » développées sur le modèle du **P1**. Les colorants **CAD1** et **CAD3** (Figure 20) représentent un bon exemple de l'effet important du coefficient d'extinction molaire sur la densité de courant mesurée. En effet, l'ajout d'un second accepteur indolium a permis d'augmenter de 23000 M⁻¹.cm⁻¹ à 95000 M⁻¹.cm⁻¹ le coefficient d'extinction molaire du sensibilisateur. A taux de greffage égal, cela conduit à multiplier par 4 l'intensité d'absorbance de l'électrode

sensibilisée.^[22,94] Ce constat pousse à rechercher des colorants possédant un fort ϵ , pour maximiser la densité de courant.

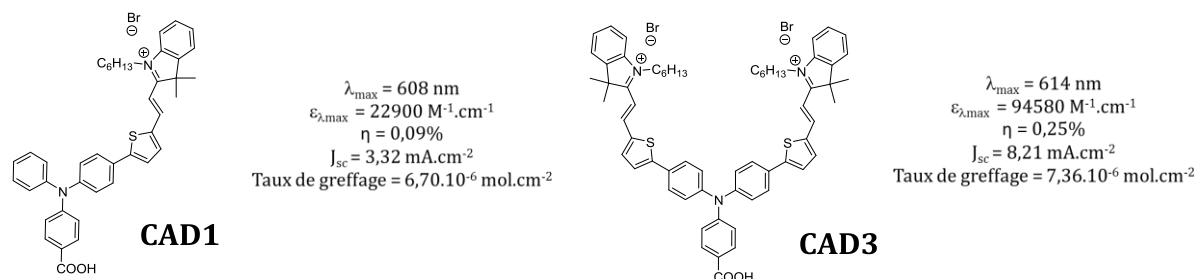


Figure 20 : Structure et propriétés de CAD1 et CAD3.^[22,94]

Colorants panchromatiques

L'autre stratégie pour améliorer les propriétés d'absorption du sensibilisateur consiste à étendre la couverture spectrale sur l'ensemble du domaine visible. Les complexes de ruthénium possèdent parfois cette particularité (exemple du colorant N719 pour n-DSSC). Les travaux de He *et al.* empruntent également cette direction appliquée aux p-DSSC avec le colorant **018** (Figure 21).^[100]

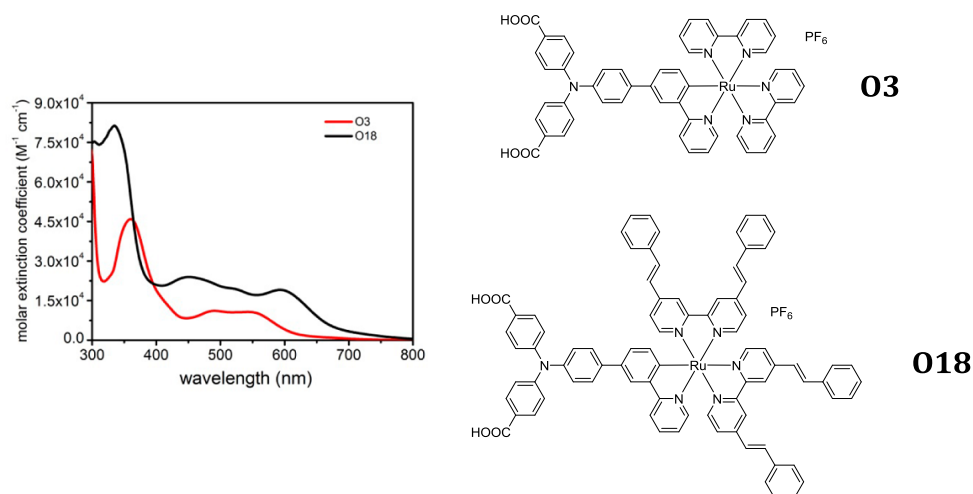


Figure 21 : Représentation des complexes de ruthénium cyclométallés **03** et **018** et spectres d'absorption correspondant, repris de la publication de He *et al.*^[100]

Pour les molécules de type donneur-accepteur, le choix du groupe accepteur joue un rôle majeur et permet d'étendre, par simple modulation de celui-ci, la gamme d'absorption comme le montrent les travaux de Wood *et al.* et l'utilisation des accepteurs Bodipy (jusqu'à 700 nm, **G51** Figure 19) et indolium (jusqu'à 800 nm, **CAD3**, Figure 20) à la place du malononitrile du **P1** (jusqu'à 600 nm).^[22]

La stratégie consistant à associer plusieurs centres chromophores complémentaires possédant un coefficient d'extinction très important a également déjà prouvé son efficacité. L'exemple de Warnan *et al.* (**SQ-PMI-NBI**, Figure 22) utilisant les chromophores pérylène monoimide ($\lambda_{\text{max}} \approx 530 \text{ nm}$) et squaraine ($\lambda_{\text{max}} \approx 660 \text{ nm}$) complémentaires permet de démontrer l'efficacité de cette stratégie avec une densité de courant débitée de $2,7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et un spectre IPCE couvrant l'ensemble du spectre visible. Il faut néanmoins

signaler que le mécanisme de fonctionnement de ce colorant est sensiblement différent des exemples précédents. Il est notamment marqué par une succession de transferts électroniques ou d'énergie au sein de la molécule en fonction du chromophore excité. Ainsi, il existe une compétition entre l'injection de lacunes et la désexcitation interne. [38]

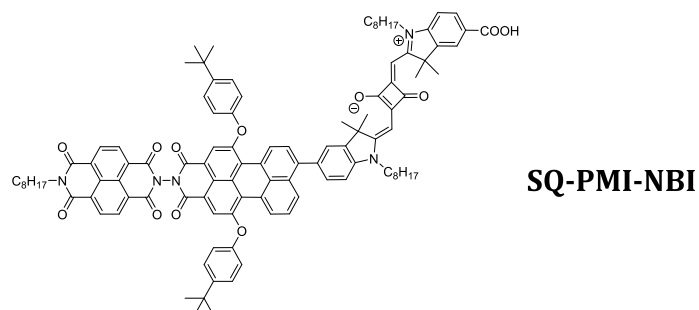


Figure 22 : Structure de SQ-PMI-NBI développé par Warnan et al.[38]

d. Propriétés électrochimiques

Favoriser l'injection des charges dans le SCp

Afin de favoriser l'étape d'injection, les travaux de l'équipe de Bach plaident en faveur du développement de colorants possédant une force motrice d'injection supérieure (à celle du **PMI-6T-TPA** : -0,4 eV) ; Ceci dans le but d'atténuer la dépendance du rendement d'injection avec le potentiel de l'électrode lorsque celui-ci se déplace vers les potentiels positifs (proche de la V_{oc}). [37]

Lutter contre les recombinaisons de charges géminées

Le sensibilisateur est responsable de la séparation de charges, or les p-DSSC souffrent d'un taux de recombinaison de charges extrêmement important. La conception de sensibilisateurs de type « dyade », possédant un chromophore et un accepteur électronique vise à rendre plus efficace la séparation de charges (NiO^+-S^-) et diminuer la vitesse de recombinaison des charges géminées. L'emploi de tels colorants nécessite l'optimisation de leur structure chimique afin d'obtenir les propriétés de transfert électronique adéquates. [101]

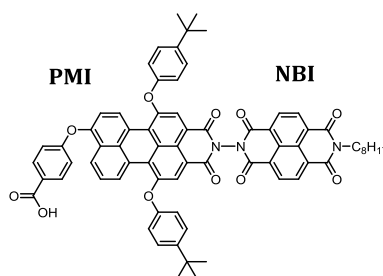


Figure 23 : Exemple de la dyade PMI-NBI.

Les premiers travaux concernant l'incorporation de telles molécules en p-DSSC datent de 2008 avec une dyade PMI-NBI (Figure 23).^[101] Le chromophore PMI électroniquement enrichi est premièrement excité, ce qui a pour effet de déclencher le transfert électronique secondaire depuis la bande de valence du NiO vers la HOMO de la molécule (localisée sur le PMI) (<1 ps). Un transfert électronique vers la LUMO (localisée sur le NBI) a lieu ensuite très rapidement également (1 ps). Il est important de signaler que du fait du découplage existant entre les deux entités, la HOMO et la LUMO sont totalement indépendantes. L'électron est alors piégé sur le centre NBI, lui-même découplé du reste de la molécule et loin de la surface du SCp. La vitesse de recombinaison est en conséquence extrêmement lente (de l'ordre de la microseconde), ce qui laisse tout le temps à un médiateur de collecter la charge ainsi générée. Cette stratégie s'avère particulièrement payante pour les électrolytes à base de complexes de cobalt, qui montrent des vitesses de recombinaison interfaciales lentes mais requièrent de longues durées de vie de l'état à charges séparées.^[102] Cette stratégie a pu être appliquée avec succès sur plusieurs colorants, notamment sur des porphyrines qui souffrent habituellement de taux de recombinaison géminée extrêmement importants, ce qui limite leurs performances.^[88]

e. Les connecteurs π -conjugués

Les travaux de Ji *et al.* sur des complexes de ruthénium, dont le connecteur entre le complexe cyclométallé et la fonction d'ancrage acide carboxylique varie en longueur, montrent clairement l'importance du connecteur π -conjugué (Figure 24).^[33] La durée de vie de l'état à charges séparées augmente avec la distance de ce connecteur (de 22,5 ps pour **O8** à 323 ps pour **O12** : valeurs pondérées ne tenant pas compte du quatrième terme exponentiel). Les performances photovoltaïques enregistrées suivent la même tendance avec un rendement de photoconversion passant de 0,009% pour **O8** à 0,051% pour **O12**. Les auteurs montrent par spectroscopie d'impédance que cette augmentation est liée à un taux de recombinaison des charges géminées plus faible.^[33]

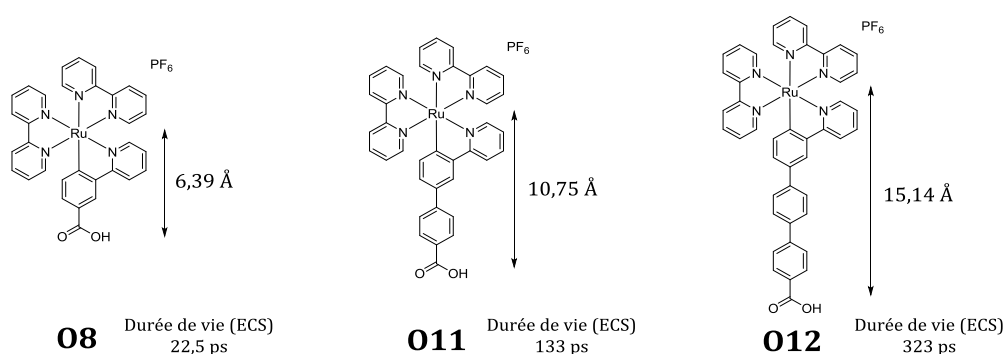


Figure 24 : Complexes de ruthénium développés par Ji *et al.* qui diffèrent par la longueur du connecteur π -conjugué et durées de vie d'état à charges séparées sur NiO associées (ECS).^[33]

f. Les stratégies de co-sensibilisation

La co-sensibilisation consiste à mettre l'électrode à sensibiliser en contact avec plusieurs molécules susceptibles de se greffer en surface simultanément ou successivement. Ce principe est encore peu utilisé pour concevoir des p-DSSC mais a été largement développé pour les n-DSSC. Il est possible de viser plusieurs buts en pratiquant cette stratégie.

Premièrement, il peut s'agir de chimisorber plusieurs sensibilisateurs dont les spectres d'absorption sont complémentaires afin de collecter plus largement la lumière. Cette stratégie a été développée par Chang *et al.* en mélangeant un colorant basé sur une squaraine (**p-SQ2**) et le **P1**. Malheureusement, cela n'a pas conduit à une amélioration des résultats. En revanche, les spectres IPCE enregistrés lors de cette étude montrent bien la complémentarité des deux colorants (Figure 25).^[81]

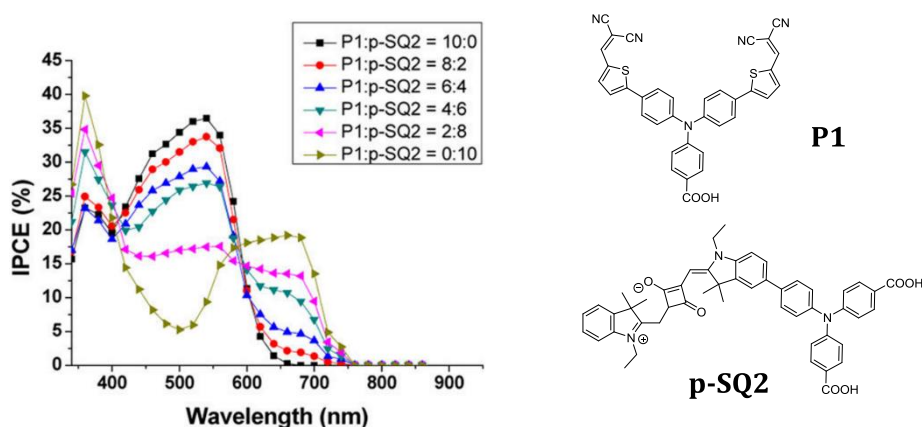


Figure 25 : Gauche : spectres IPCE enregistrés sur des p-DSSC (NiO) teintées avec les colorants P1 et p-SQ2 dans différentes proportions. Figure issue de la publication de Chang *et al.*^[81] Droite : Structure des colorants P1 et p-SQ2.

Deuxièmement, il peut s'agir d'éviter l'agrégation des molécules de sensibilisateur, très néfaste aux performances photovoltaïques. En effet, la présence d'agrégats conduit souvent à piéger l'état excité au détriment d'autres processus photo-induits comme l'injection de lacunes dans le SCp. L'emploi de l'acide chénodésoxychloïque (CDCA, Figure 26) peut répondre, dans certains cas, à cette problématique.^[91]

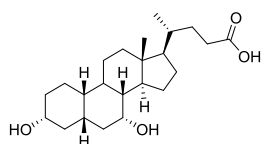


Figure 26 : Structure de l'acide chénodésoxychloïque (CDCA), utilisé comme agent anti-agrégats

g. Conclusions sur le sensibilisateur

Afin de concevoir des sensibilisateurs plus efficaces, il convient de trouver le meilleur compromis entre toutes les propriétés citées précédemment. A présent, le colorant développé par l'équipe de Bauerle

et al. (**TPA-6T-PMI**) et employé depuis quelques années pour la sensibilisation de NiO donne, de manière indiscutée, les plus hautes performances photovoltaïques enregistrées pour les p-DSSC ($J_{sc} = 7,65 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 645 \text{ mV}$, $\eta = 2,5\%$, Figure 27)^[20,23] grâce à une association de plusieurs caractéristiques : coefficient d'extinction molaire intense (voisin de $60000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), double fonction d'ancrage, séparation de charges efficace sur une longue distance...

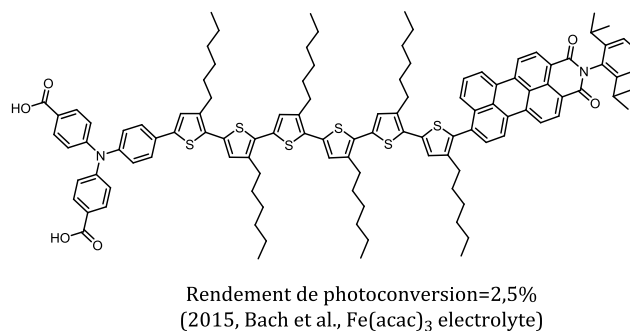


Figure 27 : Structure du colorant TPA-6T-PMI.^[23]

Il existe cependant plusieurs voies d'amélioration prometteuses pour la conception de nouveaux colorants : considérer des stratégies pour ralentir les recombinaisons de charges, examiner le rôle de la fonction d'ancrage et sa nature, accroître la gamme d'absorption des colorants au-delà de 600 nm...

3 - L'électrolyte

a. Rôle sur la V_{oc} : potentiel rédox et encombrement stérique

Comme décrit dans la partie « Caractérisations photovoltaïques » de ce chapitre, la V_{oc} maximale dépend du potentiel rédox du couple médiateur. En employant un couple médiateur possédant un potentiel inférieur à celui de I_3^-/I^- , il est possible d'accroître considérablement la V_{oc} et donc les performances photovoltaïques de la cellule. Cette stratégie a été développée par le groupe de Bach en introduisant en premier les complexes de $\text{Co}^{\text{III/II}}$ tris(éthanediamine) (Figure 29, $\text{Co}(\text{en})_3^{\text{III/II}}$) possédant un potentiel de -0,27 V/ECS, 0,34 V plus négatif que celui de l'électrolyte fondé sur I_3^-/I^- utilisé lors de cette étude (0,07 V/ECS) et permettant d'atteindre une V_{oc} supérieure à 700 mV (Figure 28).^[103] Le développement plus récent de complexes $\text{Fe}(\text{acac})_3^{\text{III/II}}$ possédant un potentiel rédox de -0,44 V/ECS a permis de dépasser 600 mV de V_{oc} mais surtout d'accroître considérablement la densité de courant développée par la cellule en montant à $7,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ ^[23] contre seulement $4,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ avec le médiateur $\text{Co}(\text{en})_3^{\text{III/II}}$. Cette optimisation a conduit au plus haut rendement de photo-conversion enregistré jusqu'à maintenant sur une p-DSSC, atteignant 2,51%. Il faut cependant signaler que ces électrolytes ont l'inconvénient d'être instables à l'air et de devoir donc être manipulés en boîte à gants. Malgré l'intérêt que suscite le développement de médiateurs à plus faible potentiel rédox (car il permet de repousser les limites des performances atteintes avec les p-DSSC, sans travailler sur les autres éléments de la cellule), il s'agit en réalité d'une solution avec peu d'enjeu pour les cellules tandem. En effet, tout l'intérêt du développement des p-DSSC repose sur la conception de cellules tandem efficaces. Dans ces dernières, le potentiel du médiateur rédox n'a pas d'influence sur la V_{oc} .

Une problématique plus attrayante consiste à développer des électrolytes permettant d'atteindre des photocourants importants et compatibles à la fois avec les p-DSSC et les n-DSSC.

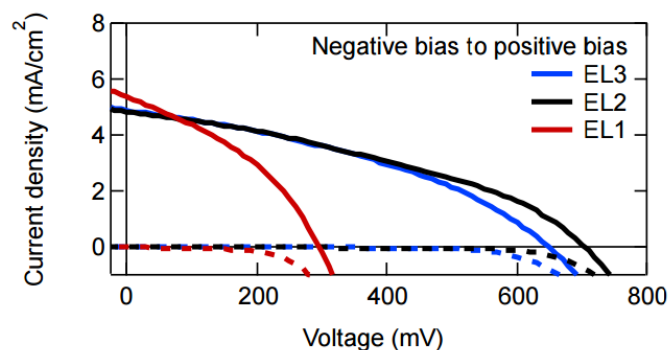


Figure 28 : Courbes caractéristiques $J=f(V)$ dans l'obscurité (tirets) et sous illumination AM 1.5 (trait plein) avec des photocathodes de NiO sensibilisé par le colorant PMI-6T-TPA avec un électrolyte à l'iode (EL1, ligne rouge), $[\text{Co(en)}_3]^{2+/3+}$ contenant 0,1 M de LiTFSI (EL2, ligne noire), et 0,5 M de LiTFSI (EL3, ligne bleue).^[103]

Une question reste en suspens : pourquoi l'électrolyte à base de Fe(acac)_3 III/II ne permet pas de développer une plus haute V_{oc} alors qu'il possède un potentiel rédox inférieur à celui de Co(en)_3 III/II ? La réponse repose sur la cinétique de recombinaison de charges, déjà abordée plus en amont, car elle conditionne la position du niveau de Fermi du semi-conducteur sous éclairage. En effet, le couple Co(en)_3 III/II possède une cinétique de réduction et d'oxydation lente à cause d'une transition bas spin/haut spin coûteuse en énergie. Ainsi, son utilisation nécessite l'emploi de sensibilisateurs possédant une longue durée de vie de l'état à charges séparées. Le bénéfice de son utilisation réside dans la cinétique de recombinaison interfaciale également lente et permettant une extraction des charges plus efficace. L'accumulation des lacunes dans le SCp fait alors évoluer le niveau de Fermi en augmentant la valeur du potentiel du NiO, ce qui accroît la V_{oc} mesurée. Sur ce concept, Gibson *et al.* avaient initialement développé des complexes de cobalt polypyridiniques avec des substituants variés. Le plus encombré d'entre eux (Co(tBubpy)_3 III/II , Figure 29) permet d'atteindre une tension supérieure à 300 mV.^[102] L'association d'une cinétique d'oxydoréduction lente, de l'encombrement stérique du complexe utilisé (alliés à l'utilisation de fortes concentrations de Li^+ courbant la bande de NiO) permettent de réduire fortement le taux de recombinaison interfaciale et donc de faire croître la V_{oc} .

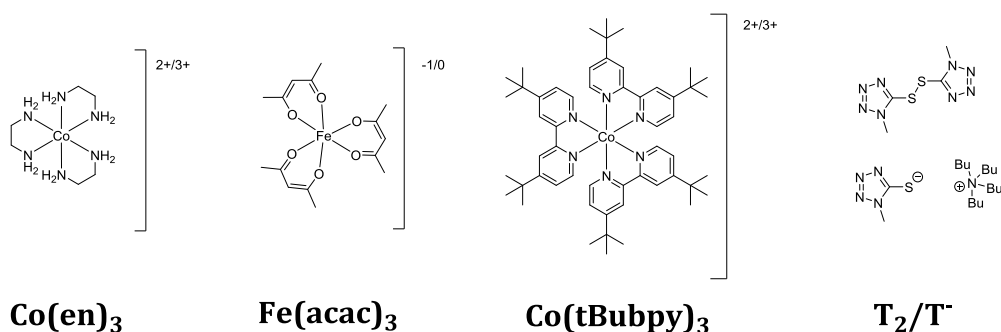


Figure 29 : De gauche à droite : couples rédox $\text{Co(en)}^{2+/3+}$, $\text{Fe(acac)}^{-1/0}$, $\text{Co(tBubpy)}_3^{2+/3+}$, et T_2/T^- .

b. Réduire l'absorbance de l'électrolyte

L'électrolyte le plus employé est fondé sur le couple I_3^-/I^- et il présente une absorbance non négligeable entre 320 et 420 nm.^[20] Il peut donc entrer en compétition avec le sensibilisateur sur cette gamme de longueur d'onde. La mesure des courbes $J=f(V)$ étant réalisée la plupart du temps par éclairage de la photoélectrode, cela ne représente pas un réel souci pour les DSSC de type n ou de type p prises séparément (même si l'électrolyte pénètre tout de même le réseau poreux du SC). En revanche, l'intégration en cellule tandem requiert l'absorption de la lumière incidente par des deux électrodes simultanément. Or, quel que soit le sens d'éclairage, les photons n'ayant pas été absorbés par la première photoélectrode ont vocation à exciter le sensibilisateur situé sur la seconde électrode (cellules tandem : Figure 5). Cela nécessite donc de traverser l'électrolyte sans perte d'énergie. Le développement d'électrolytes transparents dans la région du visible ou faiblement absorbant prend ici tous son sens. Il est possible de citer le développement de complexes de cobalt polypyridiniques,^[102,103] ou encore de couples disulfure/thiolate (T_2/T^- , Figure 29)^[104] répondant à ce critère.

c. Additifs

Les compositions des électrolytes, et plus particulièrement le choix des additifs, ont un impact très important sur le rendement photovoltaïque. Même si ce point sera peu discuté au cours de cette thèse, il convient d'en être conscient. Les additifs peuvent jouer un rôle sur plusieurs paramètres :

- La position des niveaux de bandes du SC qui influence la V_{oc} .
- La passivation de la surface du SCp, affectant à la fois la V_{oc} et la J_{sc}
- L'agencement du sensibilisateur en surface des nanoparticules qui joue essentiellement sur la J_{sc}

Les cations Li^+ oxophiles sont connus pour avoir une forte affinité avec les oxydes et s'adsorbent en surface du semi-conducteur. Hormis le rôle potentiel sur la conductivité du matériau, ils peuvent conduire à un décalage du niveau de la bande de valence du SCp, induisant une courbure vers des potentiels plus anodiques.^[44] La V_{oc} augmente alors mais ΔG_{inj} devient moins favorable. Le cation guanidinium est parfois utilisé en tant qu'additif pour les mêmes raisons.

Il est aussi possible de citer la tertbutyl pyridine qui est un additif relativement courant. Sa capacité d'adsorption sur le semi-conducteur permet de passiver en partie la surface et ainsi de réduire le taux de recombinaison.

Les travaux de Hod *et al.*^[43] ont montré l'influence de petites molécules (dipôles permanents électrodonneurs ou électroattracteurs) chimisorbées en surface du NiO sur les performances photovoltaïques. Que le dipôle induise un effet électronique donneur ou attracteur en surface du matériau, il retarde les phénomènes de recombinaison mais le choix de molécules électroattractrices conduit à l'enregistrement de plus haute V_{oc} . Le choix des additifs doit prendre en compte ce paramètre et peut d'ailleurs être une clé pour la progression des performances dans cette technologie.^[43]

d. Propriétés de préassociation entre l'ion triiodure et le colorant

Certains colorants ont montré la particularité de s'associer avec l'anion I_3^- . Cet assemblage favorise l'étape de régénération du sensibilisateur car le transport du médiateur n'intervient plus. C'est notamment le cas pour le **P1** dont l'état à charges séparées n'excède pas 10 ps sans électrolyte.^[99] Sans préassociation, il semble impossible d'accéder aux densités de courant mesurées avec ce colorant. Ce phénomène, encore mal compris, intervient probablement avec d'autres sensibilisateurs.^[7,99]

e. Electrolyte solide

Le développement d'électrolytes en phase solide représente un enjeu important pour accroître la stabilité du dispositif final. En effet, les phénomènes de fuite des électrolytes liquides lors d'une utilisation prolongée de DSSC représentent un frein à leur développement industriel. Des solutions pour les n-DSSC ont déjà été largement proposées et notamment avec des matériaux transporteurs de lacunes solides tel que le spiroOMeTAD.^[105–107]

Pour une p-DSSC tout solide, la problématique est inversée et il s'agit d'utiliser et/ou de développer un matériau solide conducteur d'électrons afin d'extraire les électrons sur le sensibilisateur réduit. Actuellement, une seule étude a été menée sur le sujet et a montré des premiers résultats intéressants avec le **P1** comme sensibilisateur et le PCBM comme conducteur d'électrons (Figure 30).^[108] La V_{oc} est prometteuse (≈ 600 mV) tandis que la J_{sc} reste très faible ($\approx 50 \mu A.cm^{-2}$) à cause d'un fort taux de recombinaisons de charges géminées. Il s'agit d'un tout nouvel axe de recherche. Cet aspect sera développé dans la fin du chapitre II.

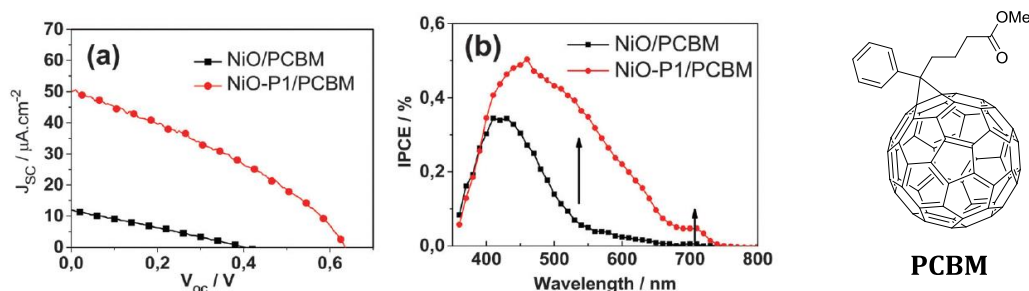
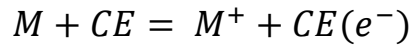


Figure 30 : Gauche : courbes $J=f(V)$ enregistrées sur une cellule p-DSSC tout solide employant le P1 comme sensibilisateur et le PCBM comme transporteur d'électrons (courbe rouge) et une cellule témoin (courbe noire). Milieu : spectres IPCE correspondant. Droite : Structure du PCBM.

4 - La contre électrode

Elle est le site de régénération du médiateur réduit à l'autre extrémité de la cellule solaire. Ainsi, chaque médiateur rédox nécessite une contre électrode adaptée puisque la vitesse d'échange électronique dépend de la nature de ces matériaux.



Dans la très grande majorité des cas, la contre électrode est constituée d'un verre conducteur de type FTO recouvert d'une couche de nanoparticules de platine servant de catalyseur à la réaction d'oxydation. Le dépôt est souvent réalisé par décomposition thermique de l'acide hexachloroplatinique. De nombreux travaux reportés dans la littérature étudient les propriétés catalytiques et de conduction de la contre électrode pour les cellules de Grätzel. Il est notamment possible de citer les travaux de Kay *et al.* employant une contre électrode à faible coût à base de noir de carbone,^[109] ou encore les contre électrodes à base de polymère conducteur, le plus courant étant le PEDOT.^[110] Il existe aussi divers alliages ou oxydes développés pour catalyser les réactions à la contre électrode comme, par exemple, l'oxyde de tungstène développé par Song *et al.*^[111] Tous ces exemples proviennent d'études menées sur des cellules n-DSSC. Aucune étude publiée à ma connaissance n'a été menée pour les p-DSSC. En effet, comme expliqué précédemment, la contre électrode d'une p-DSSC a vocation à être remplacée par une photoanode à base de TiO₂ (ou autre). Il ne s'agit donc logiquement pas du champ de recherche le plus développé pour les p-DSSC.

E. Conclusions et objectifs de la thèse

Les technologies photovoltaïques émergentes fondées sur des matériaux peu onéreux sont actuellement en pleine expansion du fait des besoins énergétiques toujours plus importants. La cellule solaire à colorant de type n constitue un exemple de cet intérêt croissant.

L'idée de concevoir des cellules tandem associant deux photoélectrodes est séduisante mais reste limitée par les faibles performances des photocathodes existantes. Les travaux décrits dans cette thèse s'inscrivent dans l'objectif de mettre au point des photocathodes plus efficaces, en concevant et étudiant de nouveaux sensibilisateurs pour le semi-conducteur NiO principalement. De plus, ces travaux s'inscrivent dans un projet plus vaste (consortium du projet ANR POSITIF) visant à concevoir et développer de nouvelles photocathodes en travaillant à la fois sur le semi-conducteur et la méthode de préparation du film ainsi que son optimisation. Ces aspects seront néanmoins peu développés dans cette thèse dont le cœur repose sur la conception de nouveaux sensibilisateurs.

Dans cette introduction, il a été fait mention du rôle primordial du sensibilisateur à la fois sur les propriétés de séparation de charges et d'absorption. Les travaux de cette thèse reposeront donc sur la synthèse, l'étude théorique par des calculs DFT, la caractérisation physico-chimique par absorption, émission, électrochimie et spectroélectrochimie et les propriétés photovoltaïques de sensibilisateurs innovants.

Le chapitre II s'intéressera notamment à des colorants de type dicétopyrrolopyrrole (DPP) de deuxième génération et plus particulièrement à la modulation de structure au niveau de la fonction d'ancrage (groupe électrodonneur). De plus, l'évaluation de nouveaux concepts visant la fabrication de cellules tandem et de p-DSSC possédant un électrolyte solide sera évoquée.

Le chapitre III s'intéressera à l'extension de la famille de sensibilisateurs DPP et plus particulièrement à l'amélioration du LHE en comparaison des molécules DPP développées dans le deuxième chapitre.

Le chapitre IV permettra de discuter de nouvelles molécules de type donneur-accepteur et plus particulièrement de l'étude d'un nouvel accepteur jamais utilisé auparavant dans les p-DSSC. De plus, la conception de colorants possédant deux accepteurs successifs sera discutée.

Enfin, le chapitre V reposera sur la synthèse et l'étude préliminaire de sensibilisateurs innovants variant uniquement par la nature de la fonction d'ancrage, paramètre encore peu exploré et pourtant de grande importance.

Chapitre II : Développement de colorants organiques dicétopyrrolopyrrole de 2^{ème} génération pour les DSSC de type p

A. Introduction

1 - Les dicétopyrrolopyrroles (DPP) : du pigment aux applications pour la conversion de l'énergie solaire

Comme décrit dans le premier chapitre de ce manuscrit, le sensibilisateur est au cœur du fonctionnement de la cellule. Cependant, peu de familles ont été étudiées jusqu'à présent pour sensibiliser un semi-conducteur de type p.

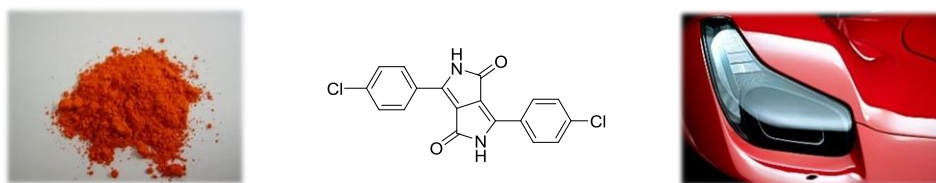


Figure 31 : Photo du pigment Red 254 sous forme de poudre (gauche), structure du Red254 (milieu) et intégré dans la formulation d'une peinture de voiture (droite)(photos libres de droit).

La première synthèse du pigment dicétopyrrolopyrrole (DPP) date de 1974 et découle d'une réaction de Reformatsky infructueuse entre le bromobenzonitrile et le bromoacétate d'éthyle. Plusieurs pigments ont alors été isolés dont le dicétopyrrolopyrroles (DPP).^[112] La méthode de synthèse a ensuite évolué dans le but de la rendre plus aisée et accessible.^[113]

Du fait de ses propriétés attractives, le dicétopyrrolopyrrole (DPP) a rapidement été adopté par les industriels. Les DPP sont en effet des molécules très colorées, faiblement solubles et stables. Leur utilisation dans l'industrie automobile comme pigment en est la preuve (Red 254, Figure 31).^[114] Leur transformation par réaction de N-alkylation en colorants solubles, présentant une fluorescence intense, associée aux possibilités de modifications aisées ont ouvert de nouvelles voies de développement dans de nombreux champs de la recherche scientifique.^[115,116] Des colorants représentant cette famille ont été largement étudiés dans différents domaines de l'électronique organique tels que les transistors à effet de champs (OFETs),^[117] les diodes électroluminescentes (OLEDs)^[113] ou la conversion de l'énergie solaire en cellule solaire tout organique.^[118,119] Il est notamment possible de citer les DPP développés par Janssen utilisés comme accepteurs d'électron et atteignant presque 5% de rendement de photoconversion (Figure 32).^[120,121] Cette propriété est également très intéressante pour la conception de colorants pour les p-DSSC.

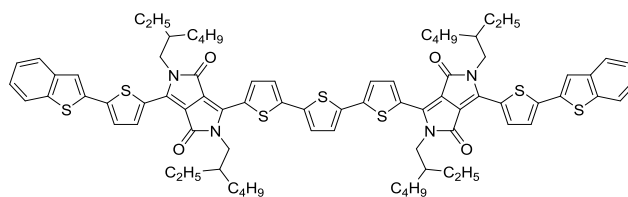


Figure 32 : Molécule bis-dicetopyrrolopyrrole utilisée comme accepteur d'électron dans une cellule tout organique dans l'équipe de Janssen.^[121]

Des colorants fondés sur ce motif ont été développés pour la sensibilisation de TiO₂ avec de très bons résultats dans les cellules solaires à colorant de Grätzel ^[122–127] ou encore dans la production de combustible solaire.^[128] De plus, au démarrage de cette thèse, des molécules fondées sur le motif DPP avaient déjà montrés des résultats prometteurs en tant que sensibilisateur dans les p-DSSC.^[91]

2 - Présentation du projet : molécules cibles

La première série de colorants DPP pour les p-DSSC, synthétisée par l'équipe du Dr Fabrice Odobel reposait sur une fonction d'ancrage simple constituée de l'enchainement thiophène-acide carboxylique (Figure 33).^[91]

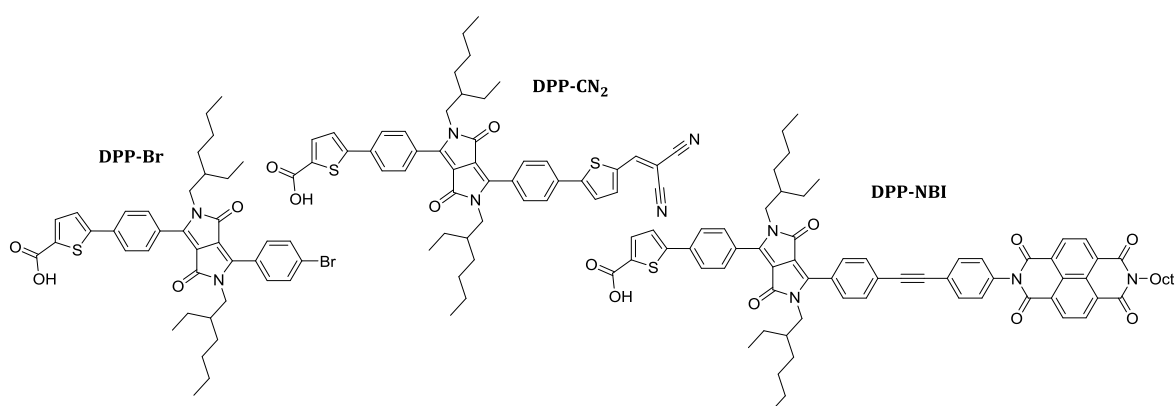


Figure 33 : Sensibilisateurs pour p-DSSC fondés sur le dicetopyrrolopyrrole.^[91]

Le groupe d'ancrage doit être riche en électrons afin de faciliter le transfert de lacunes électroniques dans la bande de valence du semi-conducteur. De plus, celle-ci dispose d'un rôle important dans les propriétés de transfert de charge des colorants. De nouvelles molécules possédant un groupe électrodonneur proche de la fonction d'ancrage ont ainsi été imaginées (Figure 34). Le motif triphénylamine, permettant la modulation des propriétés électrochimiques et optiques est apparu comme un bon choix de groupe électrodonneur. Il est utilisé dans de multiples domaines de l'électronique organique, y compris pour les p-DSSC.^[11,129] Par la même occasion, l'introduction d'un motif triphénylamine permet d'incorporer deux fonctions acide carboxylique (servant de fonctions d'ancrage) et donc d'accroître l'affinité avec l'oxyde semi-conducteur de manière à allonger la durée de vie du dispositif final. Ce motif triphénylamine est d'ailleurs fréquemment rencontré dans la structure des colorants les plus efficaces pour les p-DSSC.^[20]

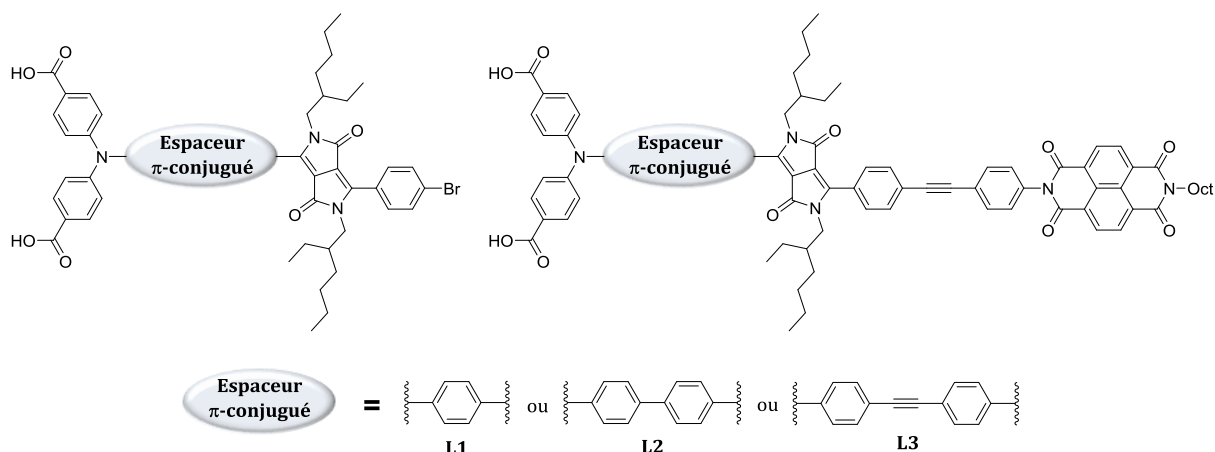


Figure 34 : Molécules cibles variant par la nature de l'espaceur (L1, L2 ou L3) entre l'amine et le DPP associées ou non à un groupe accepteur NBI.

Dans le but d'étudier l'influence de la connexion entre le groupe électrodonneur et le chromophore (DPP), trois types de connecteurs π -conjugués plus ou moins longs ont été envisagés (Figure 34 : L1, L2 et L3). La série cible est constituée de six nouvelles molécules variant par la nature du connecteur π -conjugué et la présence d'un accepteur électronique secondaire naphthalène bisimide (NBI) : trois colorants simples et trois colorants de type dyade (Figure 34).

La Figure 35 détaille les relations structures/propriétés de la série de molécules cibles. La présence des chaînes alkyles sur les atomes d'azote du DPP est nécessaire car elles permettent la solubilisation et contribuent à limiter les phénomènes d'agrégation qui font chuter les performances photovoltaïques (cf Chapitre I).

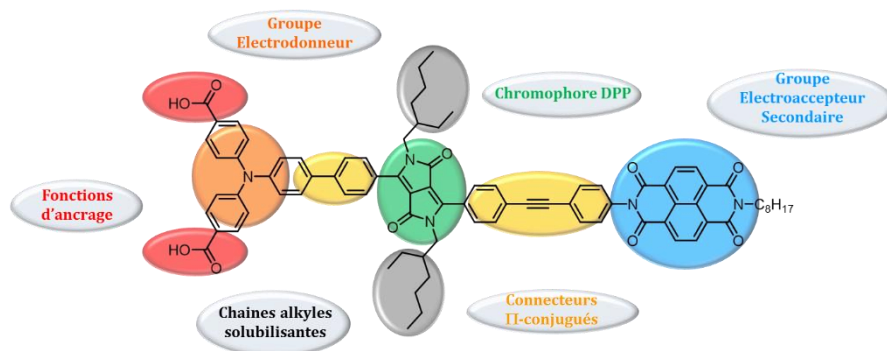


Figure 35 : Relations structure-propriétés sur un exemple de molécule cible.

B. Nouveaux sensibilisateurs développés

1 - Synthèse des composés cibles

a. Synthèse du dicétopyrrolopyrrole (DPP)

Le cœur DPP symétrique dibromé est obtenu par une double condensation du succinate d'éthyle sur le 4-bromobenzonitrile selon une méthode bien décrite dans la littérature (Schéma 1).^[130] Le DPP formé est insoluble dans la plupart des solvants organiques communs du fait d'interactions intermoléculaires (liaisons hydrogènes). Afin de permettre la solubilisation de la molécule et pour les raisons évoquées précédemment, les atomes d'azote sont substitués par des chaînes alkyles ramifiées. La déprotonation des lactames en présence de tertbutylate de potassium et de 1-bromure-2-éthylhexyle conduit à la formation du produit de double alkylation désiré **II-2** (Schéma 1).^[131] Le faible rendement de cette réaction (26%) s'explique par une conversion incomplète et par la formation de produits secondaires de mono-alkylation et d'O-alkylation.^[113] Cette synthèse permet toutefois d'obtenir le produit souhaité dans des quantités importantes (plusieurs grammes) du fait de la simplicité de mise en œuvre et de purification, ainsi que du faible coût des réactifs.

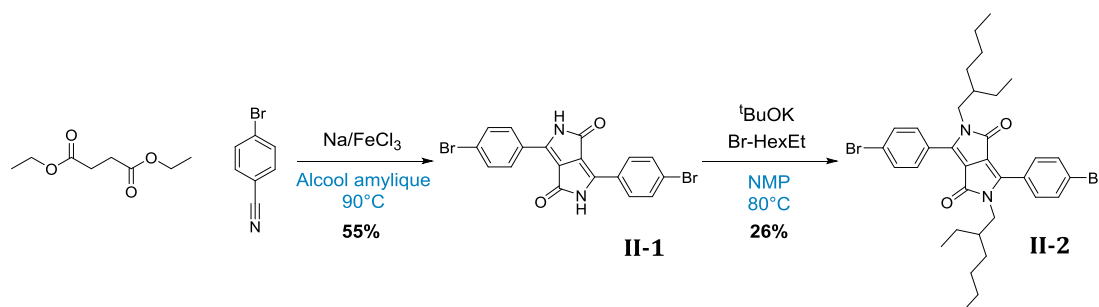


Schéma 1 : Synthèse du DPP symétrique bialkylé **II-2**.

b. Synthons électrodonneurs

La synthèse des composés cibles passe nécessairement par le couplage d'un intermédiaire arylamine avec le DPP bialkylé (**II-2**) dont la synthèse a été présentée ci-dessus. La réactivité du bromure d'aryle permet facilement d'envisager l'emploi de différents couplages métallo-catalysés pour créer des liaisons carbone-carbone ou carbone-azote dans le cas du connecteur le plus court avec un couplage de type Buchwald-Hartwig (**L1**, Figure 34). La préparation de la triphénylamine borylée **II-6** étant bien décrite dans la littérature, nous avons opté pour la réalisation d'un couplage de type Suzuki-Miyaura dans le cas du connecteur intermédiaire (**L2**). Enfin le couplage de Sonogashira semble la solution la plus évidente pour l'introduction d'une triple liaison C-C. Avant d'effectuer ces couplages, il est nécessaire de préparer les intermédiaires clés **II-6**, **II-8** et **II-10** (Schéma 2).

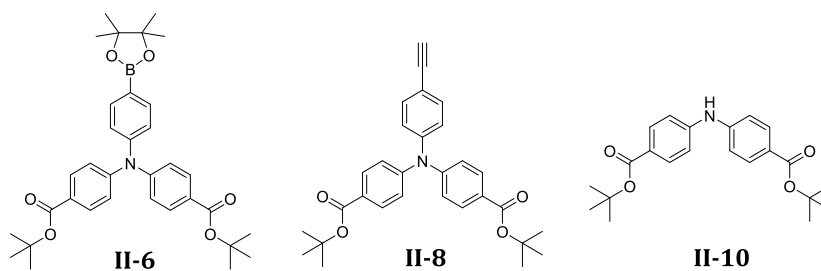


Schéma 2 : Synthons électrodonneurs clés.

Bien que des méthodes de préparation des composés **II-6**, **II-8** et **II-10** aient déjà été décrites dans la littérature, leur préparation n'est pas apparue aisée. La formation du motif triarylamine **II-4** est décrite et toujours réalisée par couplage de Buchwald-Hartwig entre le dérivé bromé **II-3** et l'aniline en une ou deux étapes successives (respectivement avec un rendement de 42%^[81] et un rendement global de 73%^[129]) avec un système catalytique composé de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ou de $\text{Pd}(\text{dba})_2$ et de tritertbutylphosphine ou le sel tétrafluoroborate correspondant (Schéma 3).

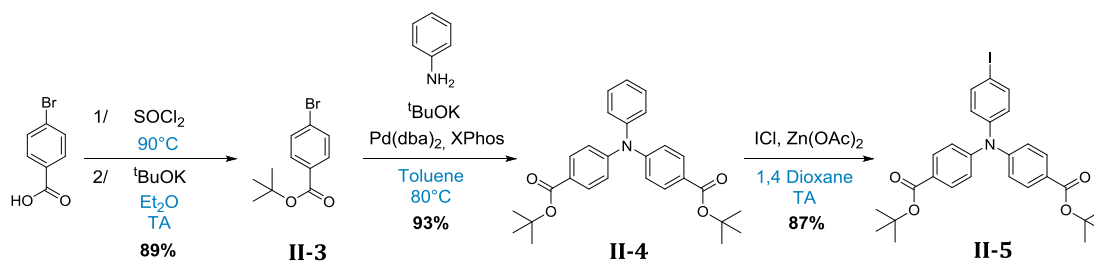


Schéma 3 : Préparation de l'intermédiaire commun II-5.

Bien que cette voie semble la plus indiquée pour obtenir les intermédiaires cibles, les conditions ne semblent pas optimisées. Après plusieurs tentatives d'amélioration en changeant la source de palladium utilisée et les conditions réactionnelles, nous avons envisagé l'utilisation de ligands plus performants parmi ceux développés par Buchwald (DavePhos, JohnPhos, XPhos...). Ainsi, l'utilisation de la XPhos associée au $\text{Pd}(\text{dba})_2$ nous a permis d'obtenir le produit clé désiré **II-4** avec un rendement de 93%. L'utilisation de ce ligand permet de réaliser les deux réactions de couplage successivement en une seule étape avec un très bon rendement, ce qui constitue une amélioration très significative en termes de facilité de synthèse. Ce composé peut ensuite être fonctionnalisé par un atome d'iode dans les conditions décrites par Weidelenner *et al.* (Schéma 3).^[129]

Le produit ainsi obtenu (**II-5**) est transformé sous forme d'ester boronique **II-6** par une réaction de boration de Miyaura. Celle-ci s'opère en présence de $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, d'acétate de potassium et de bispinacolatodiborane dans le DMF (Schéma 4 : haut) selon un mécanisme semblable à celui de la réaction de Suzuki-Miyaura. Le choix du solvant pour cette réaction est déterminant puisque le rendement a pu être amélioré de 55% à 69% en utilisant du DMF au lieu du 1,4-dioxane. Le DMSO est également un solvant de choix pour cette transformation selon la littérature,^[132] bien que son élimination soit plus délicate.

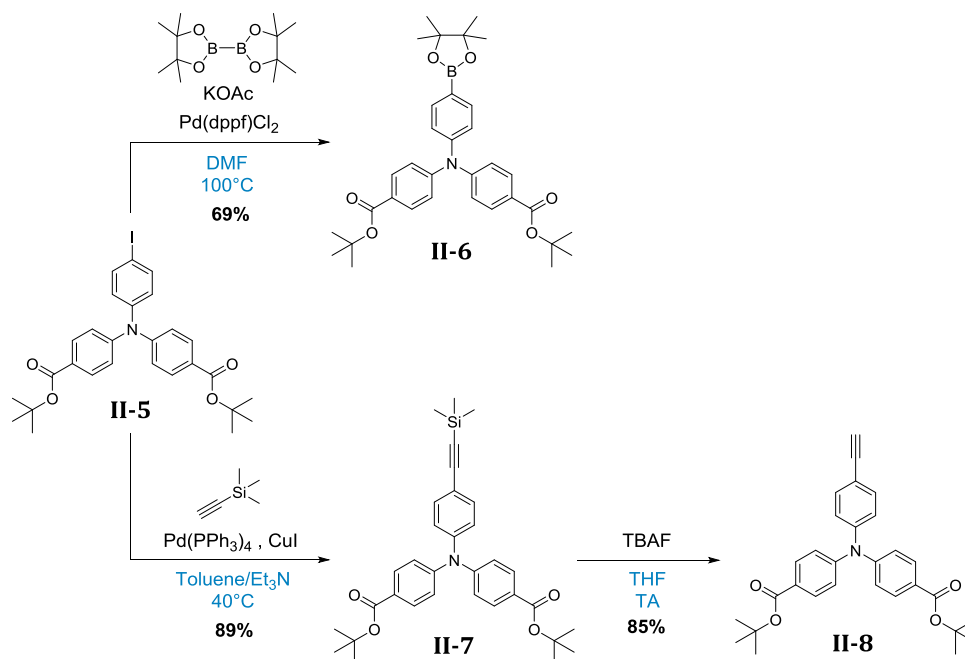


Schéma 4 : Synthèse des intermédiaires clés II-6 et II-8.

Le composé **II-5** peut également être converti en **II-7** par couplage de Sonogashira avec de l'éthynyltriméthylsilane à 40 °C pour éviter l'évaporation du réactif. L'alcyne terminal est obtenu par simple déplacement du triméthylsilane par l'ion fluorure du TBAF (Schéma 4 : bas).

La première étape de préparation du troisième synthon arylamine **II-10** (Schéma 5) est réalisée dans des conditions identiques à celles de la synthèse du premier intermédiaire clé triarylamine **II-4** (Schéma 3). Dans ce cas, un double couplage de Buchwald-Hartwig est effectué sur la benzylamine. L'étape suivante consiste à débenzyler la biarylamine ainsi formée **II-9** (Schéma 5). Seules des conditions dures (38 bars d'hydrogène à 50 °C durant trois jours) permettent d'obtenir une conversion totale. En parallèle, une méthode alternative utilisant la p-méthoxybenzylamine pour le double couplage de Buchwald-Hartwig puis une débenzylation oxydative avec du DDQ a prouvé son efficacité. Bien que celle-ci soit plus simple à mettre en œuvre, le rendement de déprotection du groupement benzyle reste significativement moins élevé (53% au lieu de 90% par hydrogénolyse), ce qui nous a conduit à privilégier la première voie d'accès.

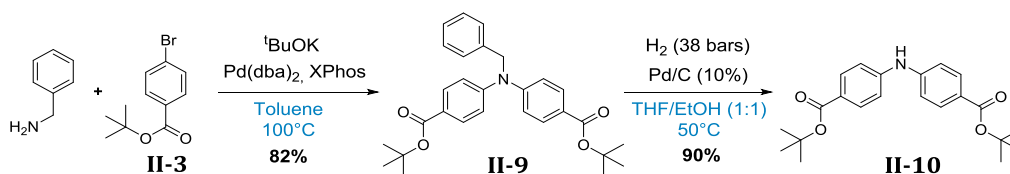


Schéma 5 : Synthèse de l'intermédiaire II-10.

c. Préparation des sensibilisateurs simples S1 et S2

Une fois en possession des intermédiaires électrodonneurs fonctionnalisés et du synthon DPP, un couplage de Suzuki-Miyaura donne accès au composé **II-11** (Schéma 6). Le synthon DPP **II-2** étant symétrique, cette réaction nécessite la présence d'un excès de DPP (deux équivalents) afin d'obtenir

majoritairement le produit de mono-couplage **II-11** (50%). Le synthon DPP initial **II-2** et le produit issu de deux couplages successifs peuvent être aisément récupérés par chromatographie sur gel de silice. Le composé **II-11** est ensuite mis en présence d'acide trifluoroacétique (TFA) afin de déprotéger, en conditions douces, les acides carboxyliques et d'obtenir le sensibilisateur souhaité **S1**.

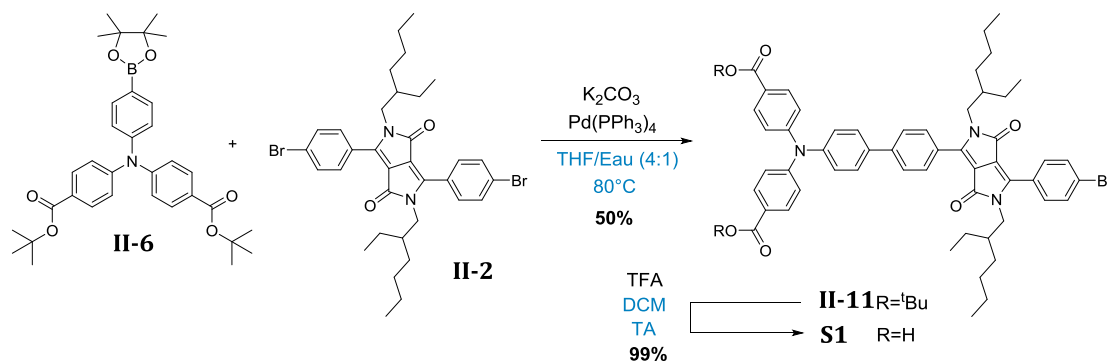


Schéma 6 : Couplage des fragments II-6 et II-2 par réaction de Suzuki-Miyaura.

De la même manière, mais en utilisant cette fois-ci un couplage de Buchwald-Hartwig avec l'amine aromatique secondaire **II-10**, le composé **II-12** est obtenu avec un rendement modeste de 17% (Schéma 7). Ceci s'explique par la formation de produits secondaires non désirés. En effet, encore une fois, le produit issu de deux couplages successifs est isolé. Cependant, ce dernier est ici obtenu en quantité importante malgré un excès de DPP. Cette observation traduit probablement une plus grande réactivité du premier produit de couplage vis-à-vis de cette réaction. Nous avons également observé la formation d'un produit secondaire correspondant à la substitution de l'atome libre de brome par un alcool. Cette réaction secondaire résulte probablement de la présence de traces d'eau dans le milieu malgré nos efforts pour l'éliminer (distillation du solvant, dessiccation du t-BuOK). Le composé **II-12** est ensuite déprotégé avec du TFA afin d'isoler le sensibilisateur **S2** (Schéma 7).

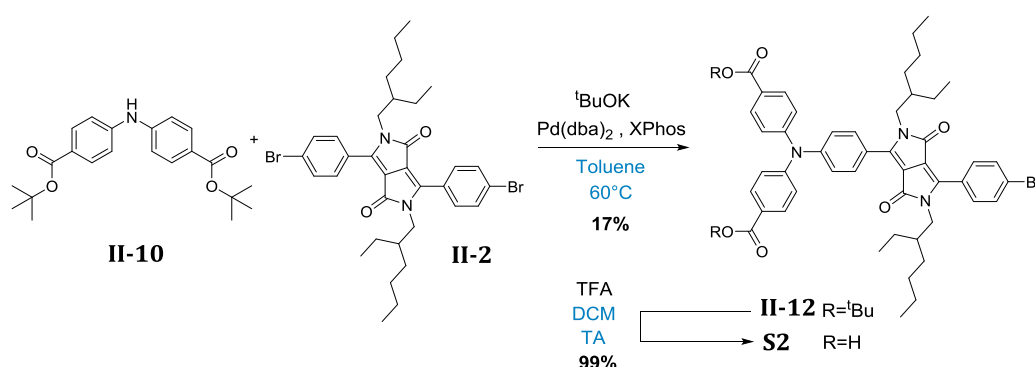


Schéma 7 : Couplage des fragments II-10 et II-2 par réaction de Buchwald-Hartwig.

Dans un troisième temps, un couplage de Sonogashira entre la triphénylamine **II-8** et le DPP **II-2** a permis d'obtenir le produit **II-13** avec un rendement de 21% (Schéma 8). Ce dernier s'explique par la formation du composé symétrique issu de deux couplages successifs. De plus, le produit donné par le couplage de Glaser a pu être isolé. Ce sous-produit abaisse encore le rendement, la triphénylamine (**II-8**) étant déjà le réactif limitant.

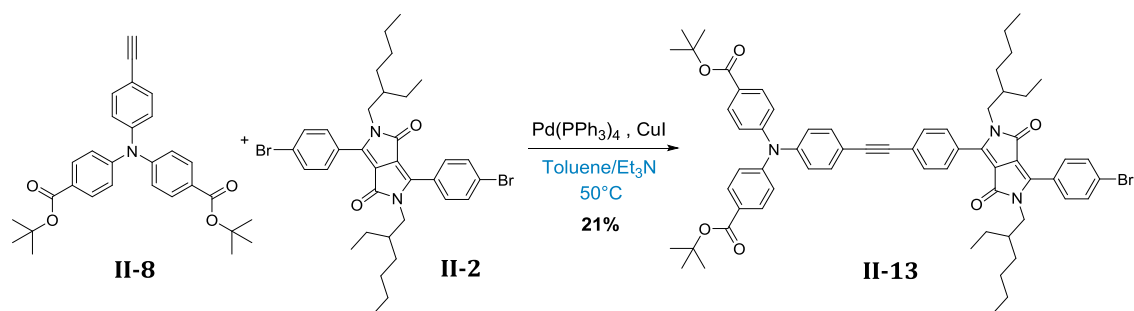


Schéma 8 : Couplage des fragments II-8 et II-2 par réaction de Sonogashira.

La même méthode de déprotection utilisant du TFA a été appliquée dans ce cas. Cependant, le produit souhaité n'a pas pu être isolé. La littérature montre quelques exemples où ce choix de méthode de déprotection ne s'est pas révélé fructueux. Weidelenner *et al.* réalisent une saponification à l'aide de l'hydroxyde de lithium à 70 °C dans le cas de produits possédant l'enchaînement triphénylamine-triple liaison C-C, tandis qu'il privilégie le TFA dans la plupart des cas.^[129] Ce choix n'est probablement pas innocent même si la raison n'est pas détaillée. Dans un cas différent utilisant du TFA pour la déprotection d'un groupement Boc sur une hydroxyquinoline substituée par une triple liaison, Montes *et al.*^[133] rencontrent des problèmes similaires avec certaines catégories d'intermédiaires et le rationalisent par la réaction du TFA avec la triple liaison C-C. La formation d'un produit similaire expliquerait les difficultés que nous avons rencontrées (Schéma 9). Un spectre de masse du produit issu de la réaction du TFA sur **II-13** confirme la présence d'un produit de masse moléculaire $[M+20]$, concordant avec la présence d'une cétone en lieu et place de la triple liaison.

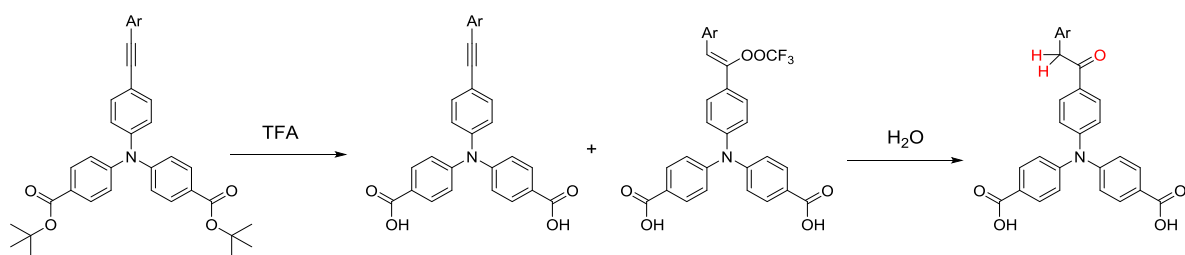


Schéma 9 : Hypothèse sur la dégradation en présence de TFA.

Une saponification, même en conditions douces (LiOH), sur le composé **II-13** conduit irrémédiablement à la dégradation du cœur DPP, instable en présence d'ions hydroxyde. Plusieurs méthodes utilisant des acides minéraux ou organiques (acide sulfurique, chlorhydrique, formique...), ou d'autres méthodologies plus originales (CeCl_3)^[134] ont conduit à la dégradation du cœur DPP ou n'ont pas permis de déprotéger les acides carboxyliques de leurs groupements tertbutyle. Devant les difficultés rencontrées, cette famille de molécules a été écartée.

d. Synthone naphthalène bisimide II-15

Le synthon accepteur naphthalène bis imide (NBI) **II-15** a été synthétisé en deux étapes de condensation successives (Schéma 10). La première est réalisée dans le DMF ou dans un mélange propan-

2-ol/eau et vise à introduire la *n*-octylamine pour donner le composé **II-14**. La chaîne alkyle permet au cœur naphthalène d'acquérir de la solubilité ce qui facilite les réactions suivantes. La deuxième condensation est réalisée directement avec la 4-éthynylaniline. Le composé dissymétrique **II-15** présente alors une fonction réactive : l'alcyne terminal (Schéma 10). A ce stade, nous disposons de toutes les briques moléculaires nécessaires à la synthèse des composés cibles désirés.

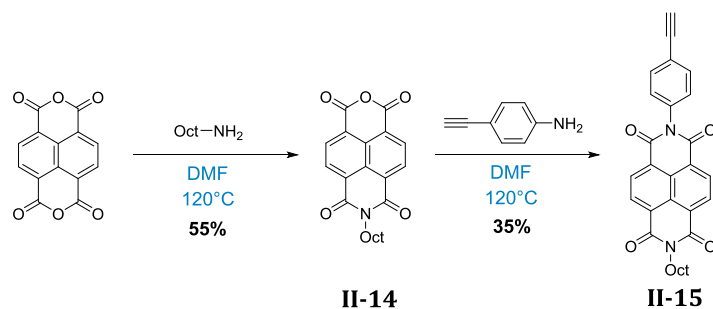


Schéma 10 : Préparation du synthon II-15 par réactions de condensation.

e. Synthèse des sensibilisateurs dyades S3 et S4

Bien que la préparation des composés **II-11** et **II-12** ait déjà été réalisée, nous avons opté pour une voie différente pour les sensibilisateurs **S3** et **S4** (Schéma 12). Le rendement du couplage de Buchwald-Hartwig étant faible pour la préparation de **II-12** (Schéma 7), nous avons choisi de réaliser ce couplage plus tardivement dans la synthèse. De plus, l'introduction préalable du groupement NBI permet de s'affranchir d'une des deux positions réactives (bromure) et donc d'envisager un meilleur rendement global pour l'assemblage des briques moléculaires. Le couplage de Sonogashira entre les intermédiaires **II-2** et **II-15** a permis l'obtention de la dyade intermédiaire **II-16** avec un bon rendement de 59% pour un tel couplage statistique (Schéma 11).

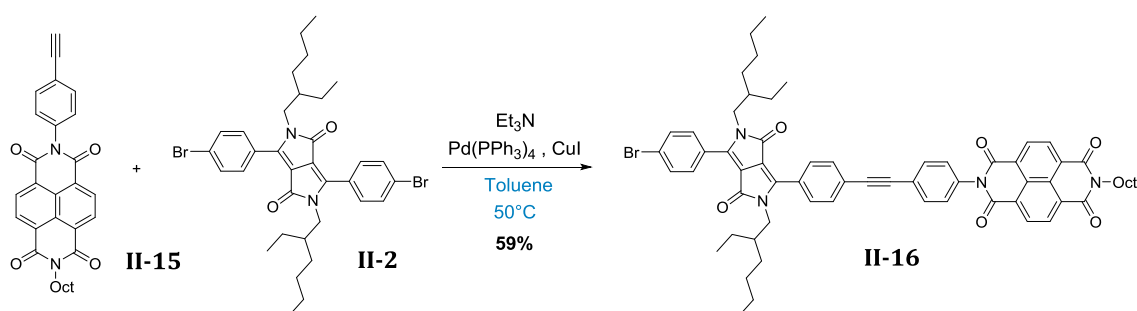


Schéma 11 : Couplage de Sonogashira pour l'obtention de la dyade II-16.

Une fois en possession de ce composé, les voies de synthèse divergent afin d'obtenir la dyade **II-17** par couplage de Suzuki avec le composé **II-6**, et la dyade **II-18** par couplage de Buchwald-Hartwig avec le composé **II-10** (Schéma 12). Ces deux précurseurs sont ensuite déprotégés de leurs fonctions *t*-butyle pour obtenir les deux nouveaux sensibilisateurs souhaités **S3** et **S4**.

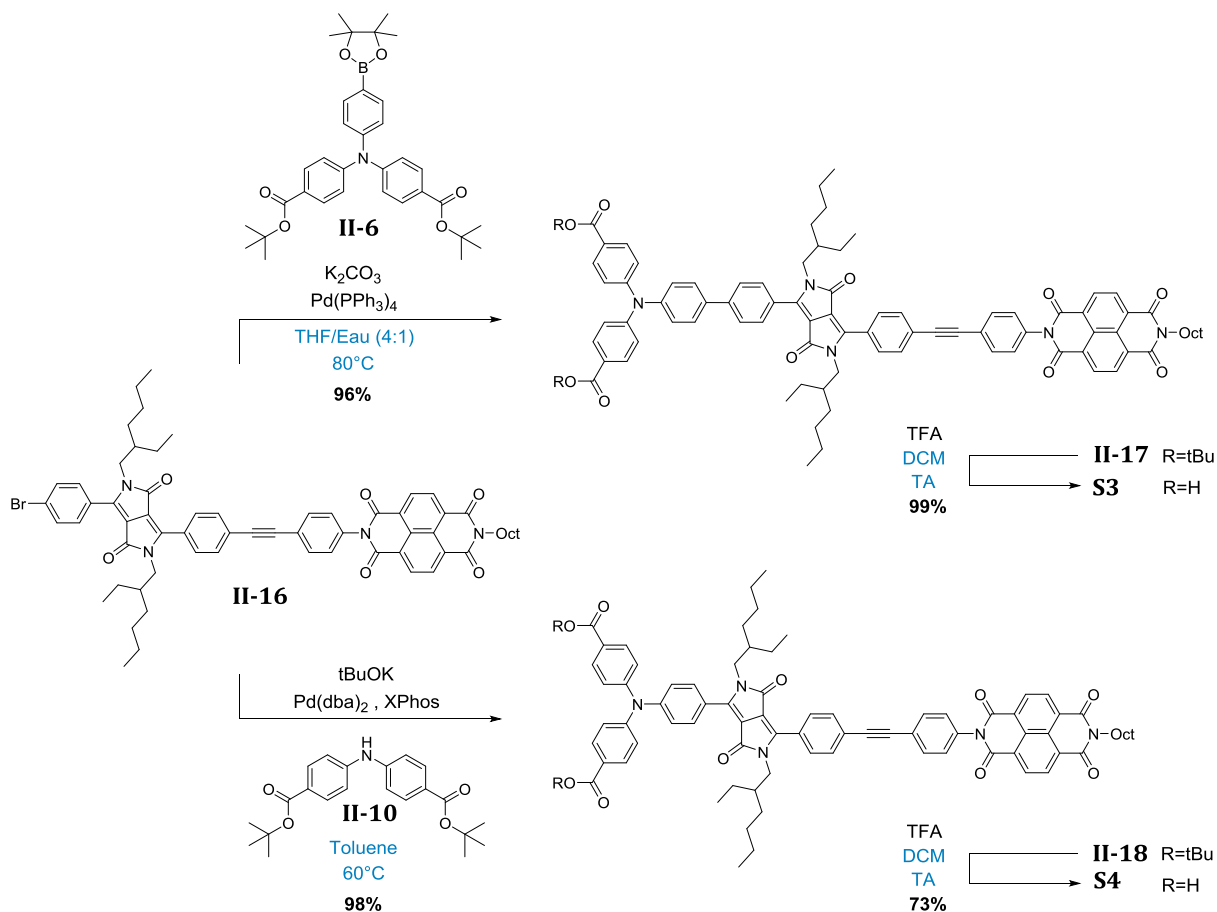


Schéma 12 : Synthèse divergente des dyades S3 et S4.

2 - Etude des propriétés d'absorption électronique et d'émission

Afin de mieux comprendre et confronter les propriétés optiques de ces nouveaux sensibilisateurs **S1**, **S2**, **S3** et **S4**, une étude des propriétés d'absorption et d'émission a été réalisée en comparant ces derniers à des composés de référence **R1** et **R2** préparés avant cette thèse (Figure 36).

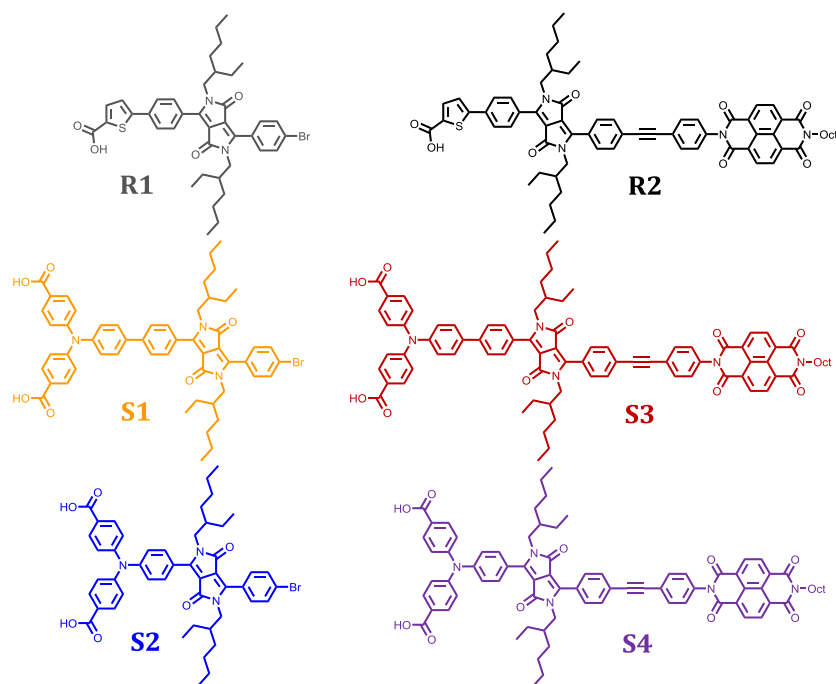


Figure 36 : Sensibilisateurs étudiés dans la suite de ce chapitre.

a. Sensibilisateurs bromés simples R1, S1 et S2

Les spectres d'absorption et d'émission des molécules étudiées ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 37). Le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde a également été déterminé, dans les mêmes conditions expérimentales (Tableau 1).

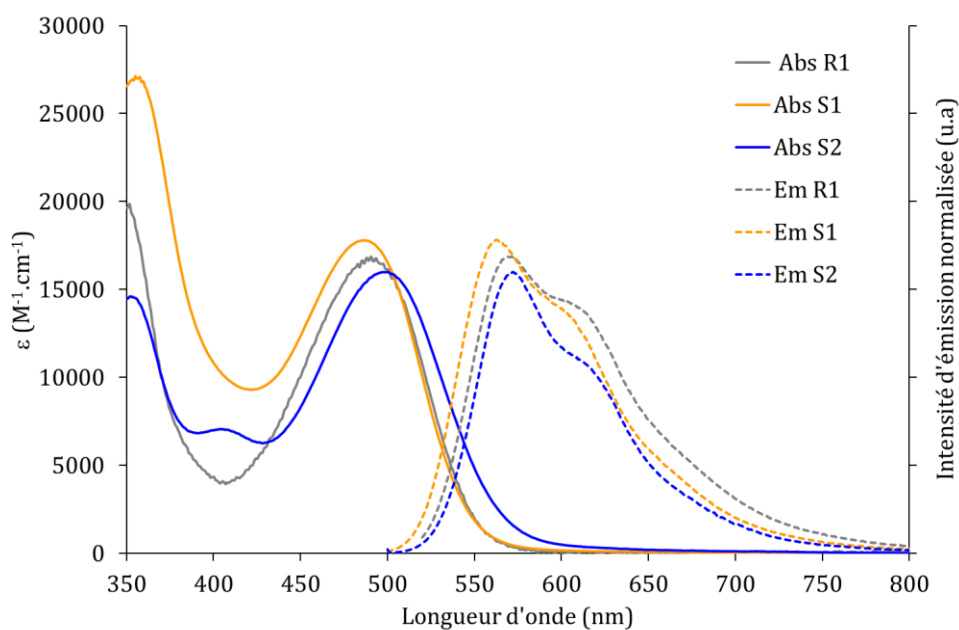


Figure 37 : Spectres d'absorption (trait plein) et spectres d'émission normalisés (tirets) de R1 (gris), S1 (orange) et S2 (bleu) enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

L'enregistrement des spectres de fluorescence nous permet également d'estimer le gap optique des chromophores (E_{0-0}) qui correspond à une évaluation de l'énergie de transition entre la HOMO et la LUMO (ou éventuellement autres orbitales impliquées dans les transitions électroniques étudiées). Cet écart énergétique peut être estimé grâce à l'Équation 14 où h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide et λ_{inter} la longueur d'onde correspondant à l'intersection des spectres d'absorption et d'émission normalisés.

$$E_{0-0} = \frac{hc}{\lambda_{inter}}$$

Équation 14 : Calcul permettant l'obtention du E_{0-0} ou gap optique de la molécule étudiée.

Les spectres d'absorption UV-Visible en solution sont comparables à ceux reportés dans la littérature.^[127] Ils sont dominés par une bande d'absorption intense (entre 16000 et 18000 M⁻¹.cm⁻¹) autour de 500 nm de type $\pi-\pi^*$ liée à une transition HOMO-LUMO centrée sur le cœur lactame du DPP pour chaque sensibilisateur. De manière étonnante, l'ajout d'un groupement triphénylamine n'influence que très peu le spectre d'absorption. Un faible décalage bathochrome (≈ 10 nm) de la bande d'absorption de **S2** par rapport à la référence **R1** est néanmoins observé. Ce faible effet peut probablement être attribué à la présence des acides carboxyliques dont le caractère électroattracteur atténue fortement le caractère électrodonneur de l'amine. Dans le cas de **S1**, l'addition d'un phényle supplémentaire entre la triphénylamine et le DPP conduit à la disparition totale de l'effet bathochrome souhaité et conduit même à un léger effet hypsochrome sur la bande d'absorption autour de 500 nm. La rupture de conjugaison liée à la torsion entre les deux phényles est probablement responsable de cette observation expérimentale. Dans le cas de **S2**, l'apparition d'une bande de faible intensité à 404 nm traduit probablement un caractère de transfert de charge lié à l'amine. Ces trois sensibilisateurs sont tous fluorescents avec des intensités semblables. Les maxima d'émission localisés autour de 570 nm suivent la même tendance que les maxima d'absorption pour ces trois molécules.

Tableau 1 : Propriétés spectroscopiques de R1, S1 et S2 enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K.

Colorants	λ_{abs} (ϵ) [nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ_{em} ^a [nm]	λ_{inter} ^b [nm]	E_{0-0} ^c [eV]
R1	490 (16900)	571	536	2,31
S1	487 (17800) 355 (27100)	563	532	2,33
S2	500 (15900) 404 (7100) 352 (14600)	572	544	2,28

a) longueur d'onde d'excitation correspondante au λ_{max} d'absorption du DPP b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission c) Calculé selon l'équation $E_{0-0}=1240/\lambda_{inter}$.

b. Sensibilisateurs de type dyade : S3 et S4

Les spectres d'absorption associés aux coefficients d'extinction molaire et les spectres d'émission des sensibilisateurs possédant un accepteur NBI, **R2**, **S3** et **S4** ont également été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 38, Tableau 2).

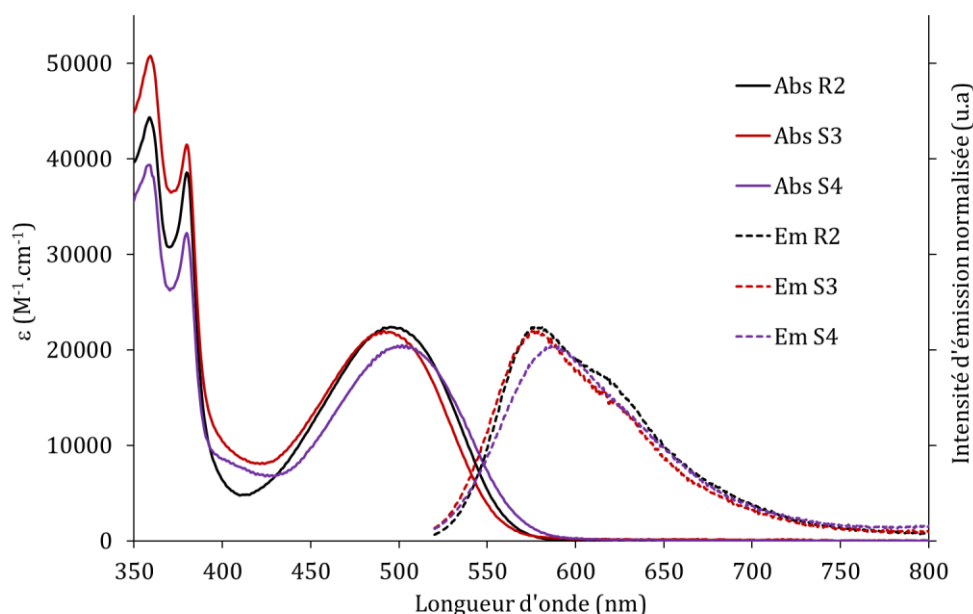


Figure 38 : Spectres d'absorption (trait plein) et spectres d'émission normalisés (tirets) de R2 (noir), S3 (rouge) et S4 (violet) enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

Tableau 2 : Propriétés spectroscopiques de R2, S3 et S4 enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K.

Colorants	λ_{abs} (ϵ) [nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{inter}}^{\text{b}}$ [nm]	E_{0-0}^{c} [eV]
R2	495 (22400) 380 (38600) 359 (44400)	577	545	2,28
S3	492 (22000) 380 (41500) 360 (50800)	575	541	2,29
S4	502 (20500) 380 (32200) 359 (39400)	586	548	2,26

a) longueur d'onde d'excitation correspondante au λ_{max} d'absorption du DPP b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission c) Calculé selon l'équation $E_{0-0}=1240/\lambda_{\text{inter}}$.

L'apparition de bandes à 360 et 380 nm représente la différence majeure avec les spectres d'absorption des composés substitués par un atome de brome (**S1** et **S2**). Ces bandes d'absorption, présentant une structure vibrationnelle, s'ajoutent à celles déjà visibles à 350 nm sur les colorants bromés **S1** et **S2** (Figure 37). Cette observation indique une faible communication électronique entre les deux parties de ces molécules car les spectres sont pratiquement superposables. Il est largement décrit dans la

littérature que la substitution de quelque entité que ce soit sur les atomes d'azote (du motif NBI) est caractérisée par la présence d'un nœud orbitalaire sur ce même azote.^[135] Les orbitales HOMO et LUMO de la molécule sont alors complètement indépendantes électroniquement. La Figure 39 présente les spectres de fluorescence pour des solutions isoabsorbantes à 490 nm à une DO de 0,1 de **S1** et **S3**. Le piégeage de fluorescence lié à l'introduction du NBI (supérieur à 95%) peut alors être clairement observé (Figure 39). L'ajout du groupement NBI provoque irrémédiablement une extinction presque complète de la luminescence. Il est probable, selon les études sur des composés proches, que l'état excité singulet du DPP soit piégé par un processus de transfert d'électron photo-induit intramoléculaire pour former l'intermédiaire ***Chromophore-NBI**.^[39]

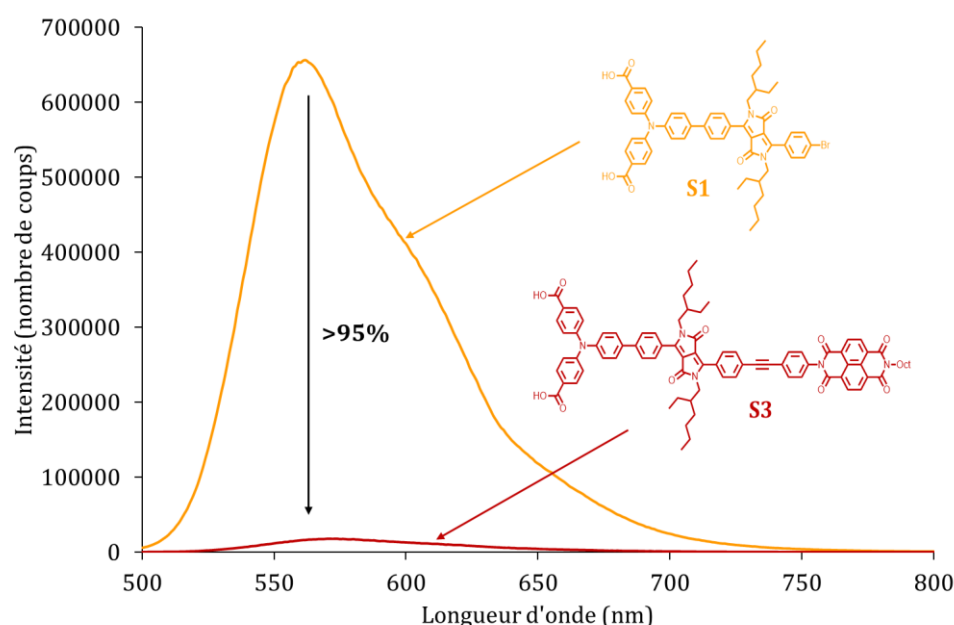


Figure 39 : Spectres d'émission de **S1 (orange) et **S3** (rouge) pour des solutions isoabsorbantes à une DO de 0,10 à 490 nm et excitées à cette même longueur d'onde**

Cette fois encore, l'amine ne provoque pas de décalage de la bande d'absorption de la transition $\pi-\pi^*$ du cœur DPP. L'effet bathochrome est de l'ordre de seulement 10 nm entre la référence **R2** et **S4**, colorant pour lequel cet effet est visible. Il est toutefois possible d'observer une augmentation de l'intensité de cette bande $\pi-\pi^*$ en comparaison des colorants bromés. Cet effet est général, car visible sur les trois séries de colorants étudiées. Pour exemple, le coefficient d'extinction molaire sur la bande $\pi-\pi^*$ du composé **S1** est de $17800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ contre $22000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le colorant respectif substitué par un motif NBI, **S3**. Cela s'explique probablement par la légère extension de conjugaison (sur le phényléthynyle) induite par le couplage avec le NBI et constitue une valeur ajoutée à ces colorants en permettant une collecte plus efficace de la lumière.

3 - Etude des propriétés électrochimiques

Le comportement électrochimique des sensibilisateurs **R1**, **S1**, **S2**, **R2**, **S3** et **S4** a été évalué par voltampérométrie cyclique, voltammétrie différentielle pulsée et voltammétrie à vague carrée dans les conditions suivantes :

- Electrode de référence : Electrode au calomel saturée (ECS)
- Electrode de travail : Electrode de carbone vitreux
- Contre-électrode : Fil d'inox
- Electrolyte support : Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium à 0,1 M dans un mélange [95/5] dichlorométhane/diméthylformamide en raison de la faible solubilité des sensibilisateurs finaux dans le dichlorométhane pur.

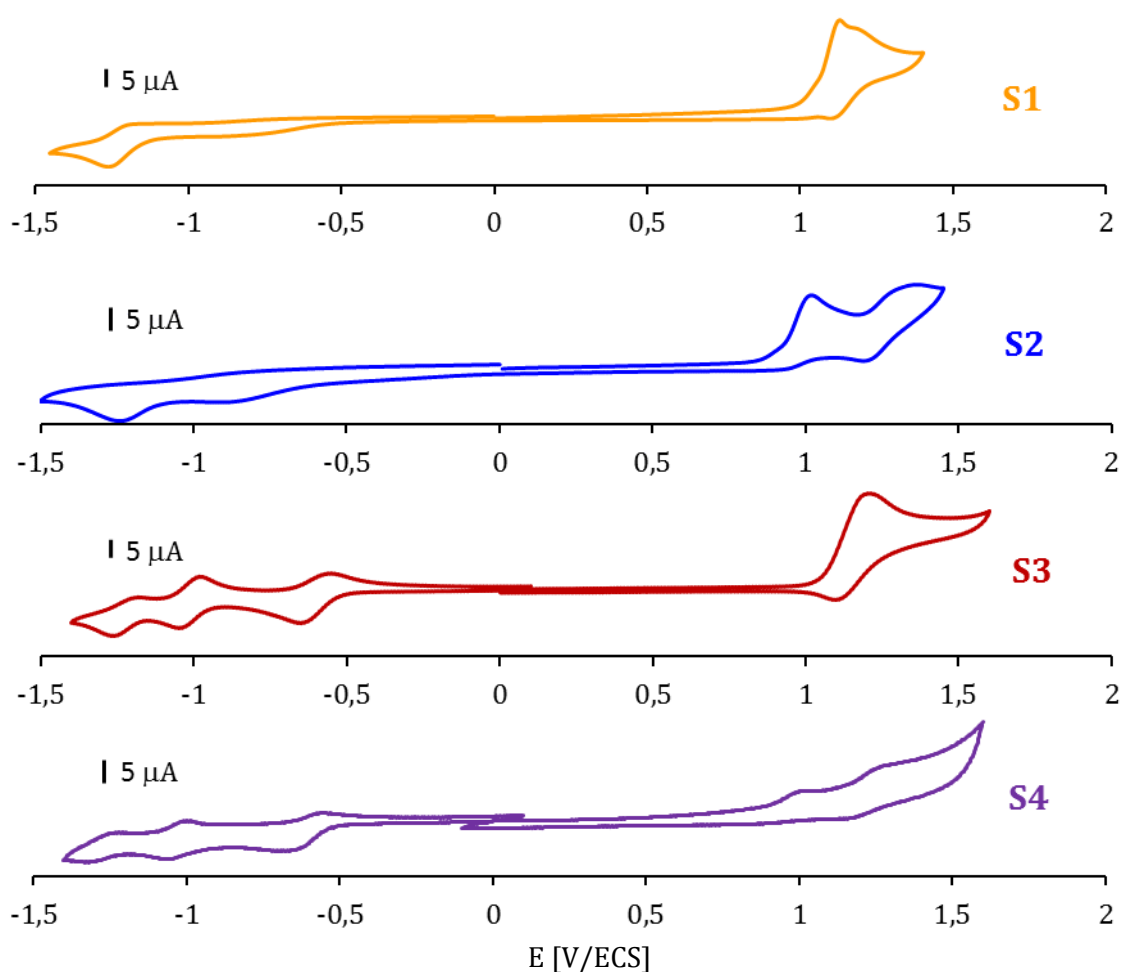


Figure 40: Voltampérogrammes cycliques des sensibilisateurs **S1** (orange), **S2** (bleu), **S3** (rouge) et **S4** (violet) dans une solution de TBAPF₆ (0,1 M) dans un mélange DCM /DMF (95 /5) à température ambiante. Les potentiels sont référencés par rapport à l'ECS.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus pour **S1**, **S2**, **S3** et **S4** sont présentés dans la Figure 40 et les potentiels d'oxydoréduction relatifs aux différents groupements pour les six sensibilisateurs étudiés sont regroupés dans le Tableau 3.

Au regard des potentiels de réduction affiliés au fragment DPP quel que soit le sensibilisateur, l'ajout d'un groupe électrodonneur influence peu la position de l'orbitale LUMO de ces molécules, ce qui confirme l'étude par absorption UV-Vis. Les sensibilisateurs **S1** et **S2** présentent une vague de réduction irréversible. Les potentiels de réduction du DPP mesurés sont tous compris entre -1,22 et -1,27 V/ECS, conformément à la littérature.^[136] L'influence du groupement triphénylamine est plus marquée sur les processus d'oxydation. Sur les colorants **S1** et **S3**, les potentiels d'oxydation de la triphénylamine (TPA) et du DPP sont très difficiles à distinguer l'un de l'autre et sont enregistrés dans les deux cas à 1,15 V/ECS environ. Pour **S2** et **S4**, ces potentiels d'oxydation peuvent être distingués. L'appauvrissement en électrons de la triphénylamine conduit à une augmentation de son potentiel d'oxydation. En sens inverse, l'enrichissement en électrons du DPP (grâce à un espaceur court) fait baisser le potentiel d'oxydation de celui-ci. Les trois molécules possédant un accepteur présentent en plus deux vagues de réduction réversibles à -0,6 V et -1,0 V, conformément aux deux réductions du motif NBI seul.^[39,135] Encore une fois, cela indique que la communication électronique entre le DPP et le NBI est extrêmement faible.

Tableau 3 : Données électrochimiques de R1, S1, S2, R2, S3 et S4 par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS).

Colorants	$E_{1/2}$ (TPA ⁺ /TPA) [V] / ΔE [mV]	$E_{1/2}$ (DPP ⁺ /DPP) [V] / ΔE [mV]	$E_{1/2}$ (DPP/DPP ⁻) [V] / ΔE [mV]	$E_{1/2}$ (NBI/NBI ⁻) [V] / ΔE [mV]	E (DPP [*] /DPP ⁻) ^a [V]
R1	-	1,20	-1,24	-	1,07
S1	1,19 ^b	1,13 (120)	-1,26 ^b	-	1,07
S2	1,27 (130)	1,01 (110)	-1,25 ^b	-	1,03
R2	-	1,16	-1,23	-0,60	1,05
S3	1,15 (60)	1,15 (60)	-1,22 (90)	-0,60 (110)	1,07
S4	1,28 (90)	0,99 (100)	-1,27 (70)	-0,61 (100)	0,99

a) Calculé selon l'équation : $E(\text{DPP}^*/\text{DPP}^-) = E_{1/2}(\text{DPP}/\text{DPP}^-) + E_{0-0}$. b) Processus non réversible, potentiel de pic. c) Les potentiels rédox de **R1** et **R2** sont repris de la publication de Favereau *et al.*^[91]

4 - Calculs quantiques

Les colorants synthétisés ont été étudiés par le Professeur Denis Jacquemin (Laboratoire CEISAM, Université de Nantes) par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les propriétés de l'état fondamental et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) pour les propriétés de l'état excité. Le Tableau 4 regroupe les paramètres importants résultant de ces calculs.

Tableau 4 : Longueurs d'onde des transitions et forces d'oscillateur associées $\lambda_{\max}$ (f), énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (H et L), moments dipolaires à l'état fondamental (μ_0), distances de transfert de charge (d_{CT}), charges (q_{CT}) et moments dipolaires (μ_{CT}) calculés par TD-DFT.

Colorants	$\lambda_{\max}$ (f)	H (eV)	L (eV)	μ_0 (D)	d_{CT} (Å)	q_{CT} (e)	μ_{CT} (D)
R1	472 (0,86) HOMO→LUMO	-6,86	-2,07	3,45	0,59	0,38	0,93
S1	466 (0,88) HOMO→LUMO	-6,77	-1,95	2,62	0,51	0,38	0,93
S2	475 (0,89) HOMO→LUMO	-6,70	-1,93	2,72	1,34	0,40	2,58
R2	490 (1,24) HOMO→LUMO+1	-6,78	-2,64	3,60	0,27	0,39	0,50
S3	482 (1,26) HOMO→LUMO+1	-6,71	-2,64	3,68	0,92	0,39	1,72
S4	492 (1,29) HOMO→LUMO+1	-6,64	-2,64	3,17	1,56	0,41	3,06

a) Les résultats obtenus pour **R1** et **R2** sont tirés de la publication de Favereau *et al.* ^[91]

Conformément aux spectres d'absorption expérimentaux, **R1**, **S1** et **S2** présentent une bande d'absorption similaire (longueur d'onde et intensité). L'ordre des longueurs d'onde des maxima d'absorption ($\lambda_{\max}$) calculées est également conforme à celui observé expérimentalement (**S2**>**R1**>**S1**) (Tableau 1 et Tableau 2).

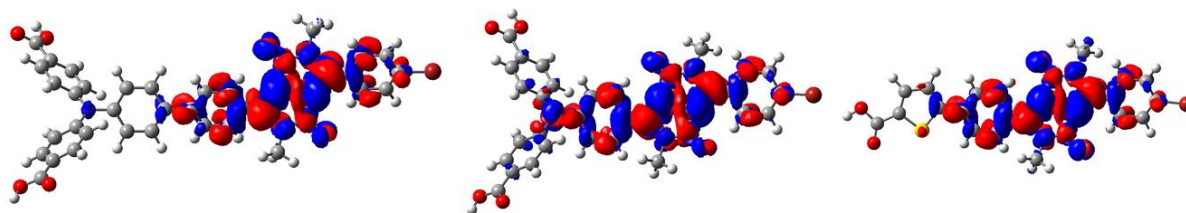
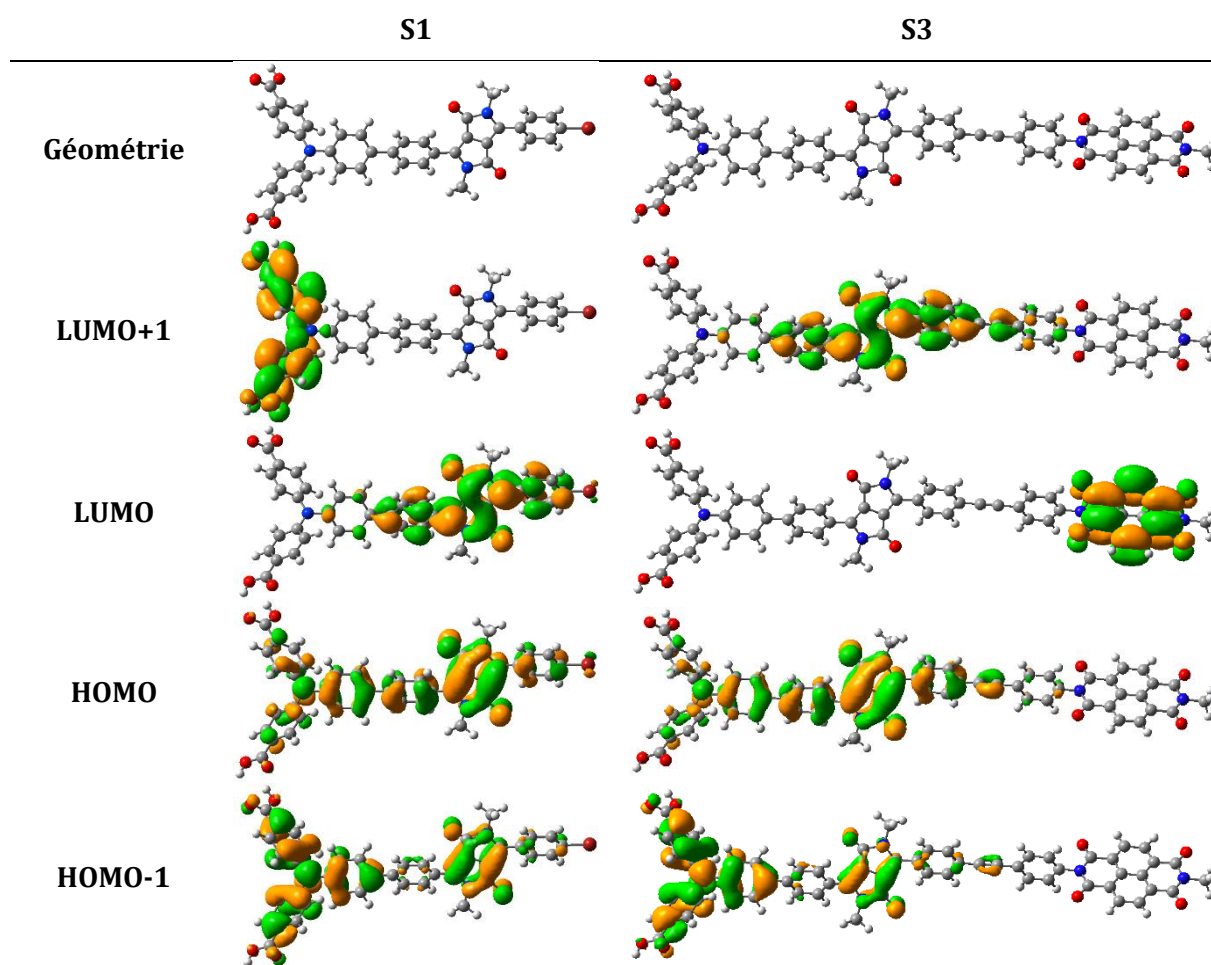


Figure 41 : Différences de densités électroniques pour les colorants S1 (gauche), S2 (milieu) et R1 (droite) pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$. Les régions bleues (ou rouges) correspondent à une diminution (ou augmentation) de la densité électronique suite à l'absorption d'un photon.

Cependant, l'examen de l'état excité lié à cette bande d'absorption révèle des différences visibles sur l'intensité du transfert de charge et des différences de densités électroniques liées aux transitions (Figure 41). Pour **R1**, l'excitation a lieu comme attendu sur le cœur DPP et les deux cycles aromatiques accolés et le transfert de charge résultant est très modeste. Le remplacement du groupe d'ancrage thiophène-acide carboxylique par un groupe triphénylamine augmente le transfert de charge d'un facteur 2 (**S2**), ce qui est bénéfique pour l'application visée. Dans tous les cas la séparation de charge reste modérée (inférieure à 1,5 Å). Comme indiqué précédemment, il est possible d'attribuer cet effet à la présence des acides carboxyliques qui abaissent le pouvoir donneur de l'amine. L'augmentation de la longueur de l'espaceur par addition d'un phényle (de **S2** à **S1**) conduit à un angle dièdre important entre les deux cycles phényle (Tableau 5). Ceci conduit à une plus faible communication électronique entre la triphénylamine et le DPP, ce qui a pour effet de supprimer le transfert de charge. Même si le transfert de charge intramoléculaire est un paramètre important pour la conception de colorants efficaces, l'éloignement entre le DPP et les fonctions d'ancrage par l'ajout d'un groupe triphénylamine peut permettre de diminuer la vitesse de recombinaison des charges géminées et constituer une valeur ajoutée.

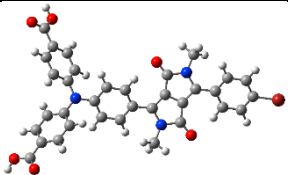
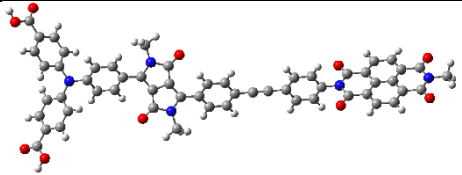
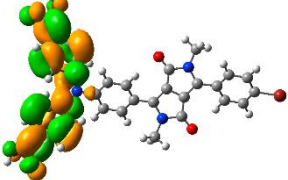
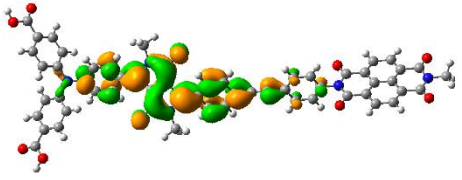
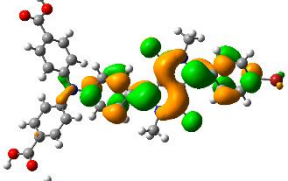
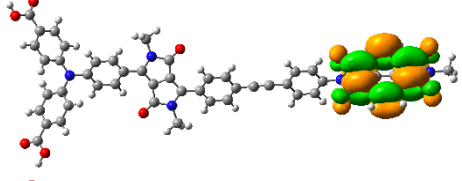
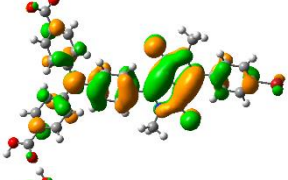
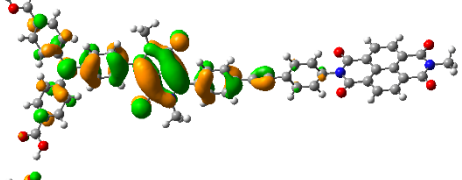
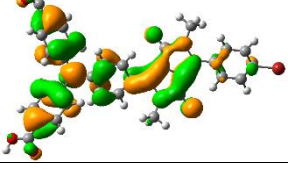
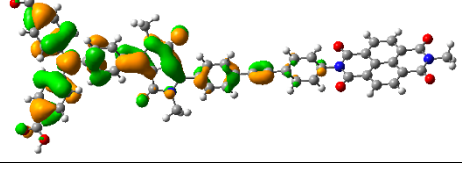
Tableau 5 : Représentation de la géométrie et de la localisation des orbitales frontières de S1 et S3.



Pour les dyades **S3** et **S4**, l'optimisation de la géométrie montre bien l'orientation perpendiculaire du groupe NBI par rapport au phényle associé. En plus de l'atome d'azote du NBI, qui coupe la conjugaison, cette observation montre le découplage total entre la partie chromophore DPP et l'accepteur NBI (Tableau 5 et Tableau 6). L'évolution des spectres d'absorption est en accord avec les spectres expérimentaux avec un léger effet bathochrome et une augmentation de l'intensité. Les conclusions faites avec **R1**, **S1** et **S2** sont également valables dans le cas des dyades du fait du découplage DPP-NBI. L'étude théorique permet de confirmer que la LUMO est exclusivement localisée sur le NBI et la transition sur le DPP à 490 nm correspond à la promotion d'un électron sur l'orbitale LUMO+1, elle-même localisée sur le DPP (Tableau 5 et Tableau 6).

L'orbitale HOMO est distribuée sur le motif DPP avec une contribution significative pour la triphénylamine, ce qui est de nature à engendrer un couplage électronique avec la fonction d'onde de la bande de valence du semi-conducteur. Cette propriété est favorable à l'injection de lacunes depuis le colorant photoexcité.

Tableau 6 : Représentation de la géométrie et de la localisation des orbitales frontières de S2 et S4.

	S2	S4
Géométrie		
LUMO+1		
LUMO		
HOMO		
HOMO-1		

5 - Etude des performances photovoltaïques

a. Calcul des paramètres thermodynamiques liés à la sensibilisation de NiO

Les enthalpies libres d'injection de lacunes électroniques dans la bande de valence du SCp et les enthalpies libres de régénération peuvent être calculées grâce aux mesures spectroscopiques et électrochimiques ainsi qu'aux équations donnant accès aux valeurs d'enthalpie libre de Gibbs de transfert électronique simplifiées (cf chapitre I).

Les valeurs calculées sont résumées dans le Tableau 7 et illustrées dans la Figure 42, représentant les potentiels des couples impliqués dans le fonctionnement de la cellule. Deux types de médiateurs rédox ont été étudiés : le premier est fondé sur le couple triiodure/iodure (électrolyte **E1**) et le second sur un couple de complexe de cobalt trisbipyridine au degré d'oxydation +II et +III (électrolyte **E2**). Les compositions précises sont détaillées en partie expérimentale.

Tableau 7: Enthalpies libres d'injection et de régénération calculées pour un médiateur rédox triiodure/iodure ou complexes de cobalt trisbipyridine (III/II).

Colorants	ΔG_{inj}^a [eV]	$\Delta G_{reg} (I_3^-/I_2^-)^b$ [eV]	ΔG_{reg} (Co ^{III} /Co ^{II}) ^c [eV]
R1	-0,77	-0,94	-1,47
S1	-0,73	-0,93	-1,46
S2	-0,77	-0,92	-1,45
R2	-0,77	-0,28	-0,81
S3	-0,69	-0,29	-0,82
S4	-0,75	-0,28	-0,81

a) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{inj} = E_{BV}(NiO) - E_{Red}(DPP^*/DPP^-)$ avec $E_{BV}(NiO) = 0,30$ V vs ECS.^[10] b) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(I_3^-/I_2^-)$ avec $E(I_3^-/I_2^-) = -0,32$ V.^[137] c) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(Co^{III}/Co^{II})$ avec $E(Co^{III}/Co^{II}) = 0,21$ V.^[102]

Les enthalpies libres d'injection sont quasiment identiques pour chaque sensibilisateur. Dans tous les cas, l'injection d'un trou dans l'oxyde de nickel par le sensibilisateur excité apparait comme un processus thermodynamiquement très favorable ($\Delta G_{inj} < -0,70$ eV). Concernant l'étape de régénération des sensibilisateurs réduits, les colorants bromés (**R1**, **S1** et **S2**) offrent une force motrice plus importante que les colorants dyades (**R2**, **S3** et **S4**) avec les deux médiateurs rédox (**E1** et **E2**). Dans le cas du couple triiodure/iodure, la force motrice de régénération est de l'ordre de -0,3 eV pour les colorants dyades contre -0,9 eV pour les colorants bromés. Cette observation est directement liée au potentiel de réduction moins cathodique du fragment NBI. Il s'agit de l'enthalpie libre de régénération la plus faible calculée mais celle-ci reste *a priori* suffisante pour réaliser une régénération efficace du colorant réduit. Dans le cas du médiateur à base de complexe de cobalt (**E2**), les enthalpies libres de régénération sont, dans tous les cas, très favorables (-1,4 eV pour les colorants bromés, -0,8 eV pour les dyades). Finalement, dans chaque série, les forces motrices calculées sont relativement identiques pour chacun des processus impliqués avec un même médiateur. Ces observations permettent d'affirmer que les réactions de transfert de charges pour le bon fonctionnement de la cellule sont thermodynamiquement favorables, et plus particulièrement en faveur de l'électrolyte à base de complexes de cobalt (Tableau 7).

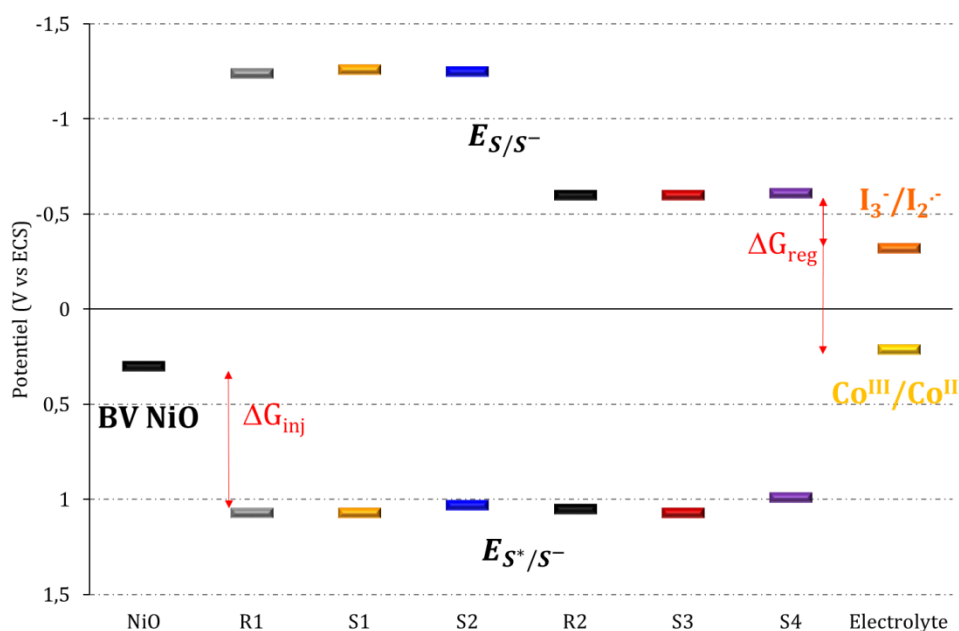


Figure 42 : Diagramme de potentiels des sensibilisateurs R1, S1, S2, R2, S3 et S4 par rapport à la bande de valence de NiO et du potentiel d'oxydoréduction des médiateurs basés sur les couples triiodure/iodure et complexes de cobalt trishydropyridine (III/II).

b. Mesures photovoltaïques

Les performances des nouveaux sensibilisateurs présentés **S1**, **S2**, **S3** et **S4** ont été évaluées en dispositif p-DSSC à base de NiO et comparées à celles des colorants de référence **R1** et **R2** ainsi qu'au sensibilisateur **P1**. Ce dernier est un des plus performants en p-DSSC.^[138]

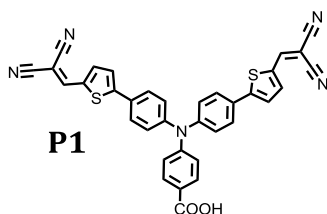


Figure 43 : Structure du P1, sensibilisateur de référence.

Les mesures photovoltaïques présentées ont été enregistrées sur des cellules scellées, sous éclairement AM 1.5 [1000 W.m⁻²]. La photo-électrode est constituée d'une couche de NiO mésoporeuse d'une épaisseur d'environ 1,2 μm déposée par sérigraphie sur un verre recouvert de FTO et frittée à 450 °C. Le détail de la préparation des électrodes employées est précisé en partie expérimentale (Méthode A). Cette électrode est ensuite plongée dans une solution de sensibilisateur à 0,2 mM dans un mélange DCM/EtOH [1/1] durant 16 h puis rincée avec de l'éthanol. La contre-électrode, quant à elle, est constituée d'un film de nanoparticules de platine sur FTO. Deux médiateurs rédox ont été étudiés lors de ces mesures : l'électrolyte **E1** fondé sur le couple I_3^-/I^- , et l'électrolyte **E2** fondé sur un complexe de cobalt trisbipyridine ($Co^{III/II}$) dont les compositions exactes sont détaillées dans la partie expérimentale. Les performances obtenues sont répertoriées dans le Tableau 8. En complément, les spectres d'action (spectres IPCE) des cellules les plus

performantes pour chaque sensibilisateur ont été enregistrés et sont présentés en Figure 44 pour l'électrolyte **E1** et Figure 45 pour l'électrolyte **E2**.

Tableau 8 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec P1, R1, S1, S2, R2, S3 et S4. Les performances sont enregistrées sous éclairage AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Colorants	Electrolyte	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
P1	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	2,93 ± 0,31	97 ± 4	31 ± 0,4	0,089 ± 0,010
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	1,08 ± 0,03	174 ± 7	25 ± 0,0	0,047 ± 0,003
R1	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	0,88 ± 0,13	70 ± 4	33 ± 1,1	0,020 ± 0,005
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	0,26 ± 0,05	103 ± 27	28 ± 5,8	0,007 ± 0,002
S1	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	1,89 ± 0,30	100 ± 12	33 ± 2,9	0,063 ± 0,020
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	0,49 ± 0,12	198 ± 22	24 ± 0,3	0,024 ± 0,008
S2	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	1,44 ± 0,30	84 ± 7	33 ± 2,1	0,040 ± 0,009
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	0,41 ± 0,02	134 ± 20	24 ± 0,3	0,013 ± 0,001
R2	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	1,79 ± 0,05	81 ± 1	34 ± 0,7	0,048 ± 0,001
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	1,56 ± 0,04	292 ± 5	29 ± 0,1	0,130 ± 0,006
S3	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	2,03 ± 0,48	90 ± 9	33 ± 0,5	0,062 ± 0,021
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	2,06 ± 0,12	330 ± 27	30 ± 1,2	0,205 ± 0,026
S4	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	1,72 ± 0,13	76 ± 4	32 ± 0,3	0,041 ± 0,004
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	1,95 ± 0,05	370 ± 17	29 ± 0,3	0,021 ± 0,014

Dans la série des DPP bromés simples (**R1**, **S1** et **S2**), les performances photovoltaïques de **S1** surpassent celles de **R1** et **S2**. Quel que soit l'électrolyte employé, l'ordre des performances est le suivant : **S1>S2>R1**. Les spectres IPCE enregistrés sont en accord avec cette observation et plus particulièrement avec l'électrolyte **E1**. Il est à noter que la contribution de l'anion triiodure (qui absorbe entre 350 et 400 nm) dans la densité de courant mesurée est significative (voir spectre IPCE Figure 44) et représente même la contribution majoritaire pour **R1**.^[45] Il apparait clair que l'espaceur le plus long (**S1**) permet une amélioration des performances comparativement aux colorants avec un espaceur plus court (**R1** et **S2**). Les spectres d'absorption de ces différentes molécules étant très similaires ainsi que le taux de greffage du colorant sur NiO (≈10-15 nmol.cm⁻²), la différence de LHE ne peut expliquer l'écart des performances obtenues. Les forces motrices pour ces trois sensibilisateurs sont très importantes et similaires. L'étude théorique a, en outre, montré que l'orbitale HOMO est située à proximité de la fonction d'ancrage. Ainsi, le spectre d'action plus intense pour **S1** ne peut pas être expliqué par un rendement d'injection plus élevé.

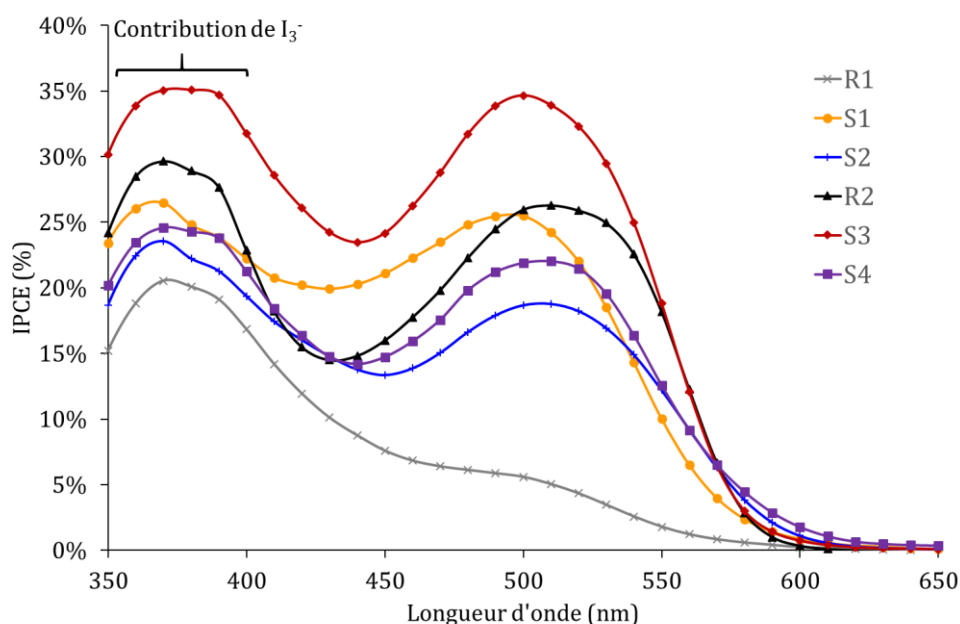


Figure 44 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec R1 (gris), S1 (orange), S2 (bleu), R2 (noir), S3 (rouge) et S4 (violet) utilisant l'électrolyte E1 à l'iode.

En conséquence, les performances de **S1** et **S2** plus élevées que celles de **R1** peuvent probablement être expliquées par une collecte des charges plus efficace. Cette dernière peut résulter d'une recombinaison gémignée avec les lacunes injectées dans NiO légèrement plus lente ou bien des recombinaisons entre l'électrolyte et les lacunes injectés dans NiO moins favorables, provenant d'une monocouche de colorants à la surface du semi-conducteur opposant une barrière passivante plus efficace vis-à-vis de l'électrolyte. Cette explication n'est qu'une hypothèse mais est en accord avec la V_{oc} légèrement plus élevée pour **S1** et **S2** par rapport à **R1**.

Les colorants dyades **R2**, **S3** et **S4** offrent des rendements de photoconversion semblables entre eux avec l'électrolyte **E1**, bien que **S3** affiche de sensiblement meilleures performances. Cet effet est visible au niveau du spectre IPCE où **S3** se détache clairement des autres colorants. Avec l'électrolyte **E2**, les sensibilisateurs **S3** et **S4** offrent des performances légèrement accrues par rapport à **R2** mais le spectre IPCE nous montre bien que la différence reste malgré tout faible. Encore une fois, le LHE ne permet pas d'expliquer les différences de performances observées dans cette série (taux de charge et forces motrices semblables). L'étude par spectroscopie d'absorption transitoire donnera quelques éléments de réponse supplémentaires.

Cette série de nouveaux colorants se distingue aussi par des performances plus élevées en comparaison avec la première série de colorants, ce quel que soit l'électrolyte employé, mais de manière plus spectaculaire avec l'électrolyte au cobalt. Ceci plaide en faveur d'un effet important lié au NBI et finalement un effet moindre lié à l'introduction d'un groupement électrodonneur. L'introduction d'un tel accepteur NBI est en effet déterminante pour l'exploitation de l'électrolyte au cobalt **E2**, (dont la cinétique d'échange électronique est lente). De manière intéressante, le spectre IPCE des colorants dyades laisse apparaître des bandes, non seulement autour de 500 nm (correspondant à la bande d'absorption du DPP)

mais également autour de 380 nm (correspondant aux transitions du fragment NBI). Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation. La première consiste à supposer qu'il existe un processus d'injection directe après excitation du NBI par hopping ou superéchange. La seconde consiste à dire que l'excitation du NBI conduit à un transfert électronique depuis le cœur DPP vers le NBI, suivi par l'injection d'un trou dans le NiO par le radical cation du DPP. Cette hypothèse ferait alors intervenir des enthalpies libres différentes de celles envisagées précédemment.

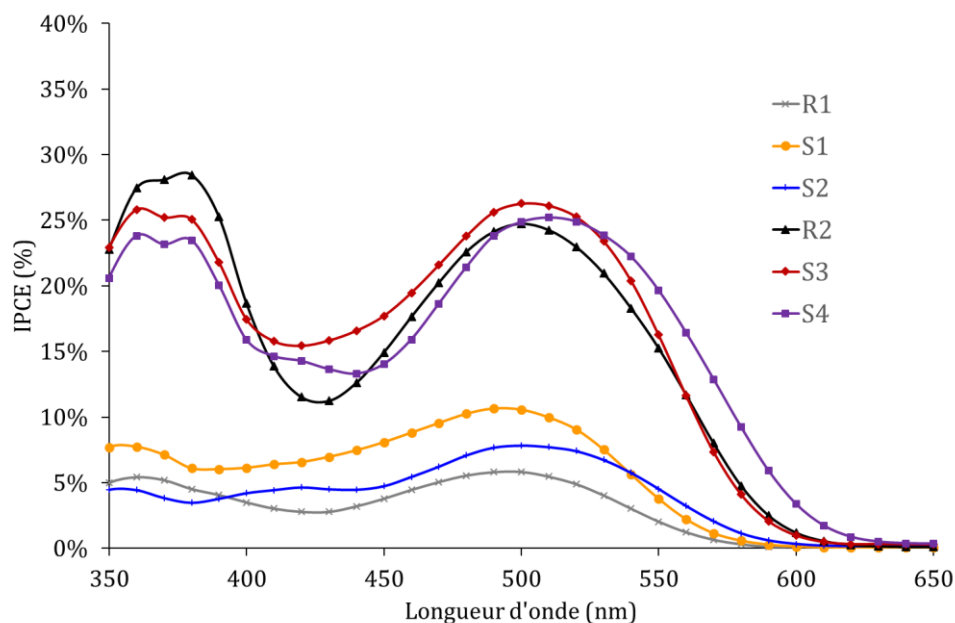


Figure 45 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec R1 (gris), S1 (orange), S2 (bleu), R2 (noir), S3 (rouge) et S4 (violet) utilisant l'électrolyte E2 au cobalt.

Les nouveaux sensibilisateurs développés **S1**, **S2**, **S3** et **S4** ont permis d'améliorer les performances photovoltaïques de la série initiale par introduction d'un groupement électrodonneur avec les deux électrolytes employés. Toutefois, les différences de propriétés de ces colorants restent ténues et les différences de performances sont vraisemblablement liées à de faibles variations sur les processus de recombinaison intervenant au sein de la cellule.

6 - Conclusions

Quatre nouveaux sensibilisateurs ont été synthétisés et les caractéristiques aussi bien spectroscopiques qu'électrochimiques ont été mesurées et ont permises de mettre en valeur la compatibilité de ces colorants avec la sensibilisation de NiO. Ils absorbent la lumière avec des coefficients d'extinction molaire significatifs et les forces motrices pour les processus d'injection et de régénération sont très favorables dans tous les cas. Les données expérimentales ont été mises en relation avec des modélisations réalisées par des calculs TD-DFT afin de mieux comprendre le comportement de ces colorants. Ces molécules ont ensuite été intégrées en dispositif p-DSSC afin de mesurer leurs caractéristiques photovoltaïques. Les sensibilisateurs les plus performants se sont révélés être ceux portant un accepteur d'électron secondaire (NBI). Le groupe NBI semble, à ce stade, avoir une influence

déterminante sur les performances des cellules. Néanmoins l'adjonction d'un groupe électrodonneur a permis d'améliorer significativement les performances des composées de référence (**S1>S2>R1** et **S3=S4>R2**).

Enfin, les spectres IPCE révèlent que la principale faiblesse de ces sensibilisateurs provient de leur manque d'absorbance autour de 420 nm, où le flux de photon solaire est particulièrement dense mais aussi de leurs propriétés d'absorption trop limitées (intensité du coefficient d'extinction molaire et largeur de bande d'absorption). A titre indicatif, la Figure 46 montre la superposition des spectres IPCE de **S3** et du colorant **P1** (dont le coefficient d'extinction molaire est trois fois supérieur) mesurés dans les mêmes conditions avec un électrolyte **E1**.

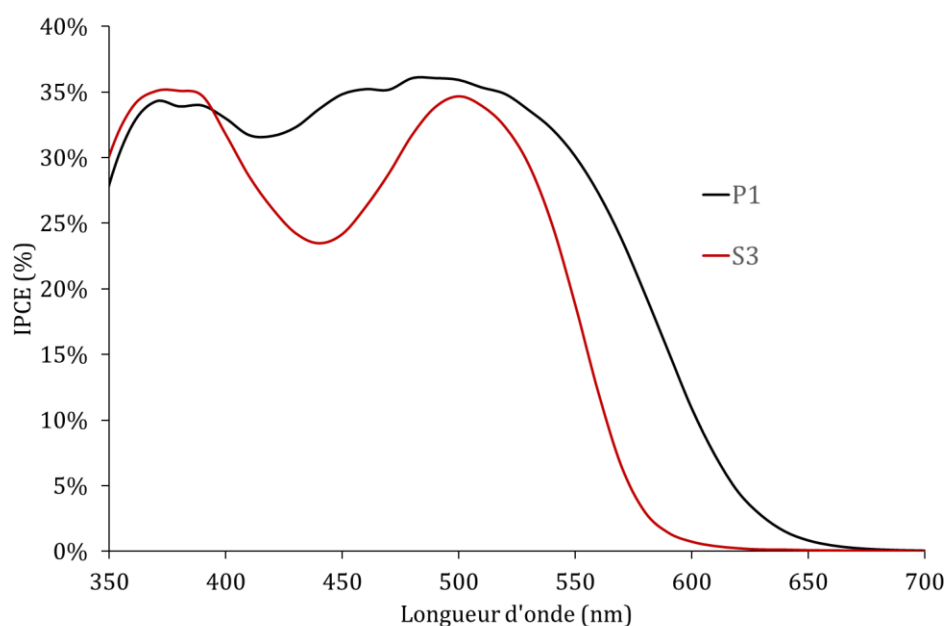


Figure 46 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S3 (rouge) et P1 (noir) utilisant l'électrolyte E1 à l'iode.

C. Elucidation des processus de transferts électroniques impliqués dans le fonctionnement en dispositif

Dans le but de mieux comprendre le comportement de ces colorants et l'efficacité des transferts électroniques impliqués, **S1**, **S2**, **S3** et **S4** ont été étudiés par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde et femtoseconde en solution et sur film transparent de NiO. Les dynamiques de l'état excité singulet en solution ont été examinées par comptage de photons uniques corrélé en temps (Time Correlated Single Photon Counting, TCSPC), utilisant comme référence un film de NiO nu. Cette étude a été réalisée par le doctorant Lei Zhang dans l'équipe du Professeur Leif Hammarström à l'université d'Uppsala (Suède). Ces méthodes permettent de visualiser les dynamiques de phénomènes extrêmement rapides grâce à l'excitation par des impulsions LASER très courtes (femtoseconde). Une première impulsion (« pompe ») perturbe le système en le portant à l'état excité. Une seconde impulsion (« sonde ») permet ensuite

d'enregistrer un spectre d'absorption en fonction du délai entre les deux impulsions. Il est donc possible de suivre la formation des espèces générées, même celles qui ont de très faibles durées de vie.

1 - Mesures par absorption transitoire en solution

Le comportement des sensibilisateurs **S1**, **S2**, **S3** et **S4** a d'abord été étudié en solution dans le dichlorométhane afin de déterminer le temps de vie de la fluorescence de ces molécules et d'enregistrer un spectre de leurs états excités.

a. Sensibilisateurs bromés simples **S1** et **S2**

Quelques picosecondes après l'excitation (Figure 47), les composés **S1** et **S2** montrent des spectres d'absorption transitoire similaires. L'état excité dévoile une bande d'absorption autour de 400 nm associée à un épaulement à 440 nm, ainsi qu'une autre bande d'absorption au-delà de 660 nm. Le blanchiment de la bande d'absorption autour de 500 nm est en accord avec le spectre d'absorption à l'état stationnaire.

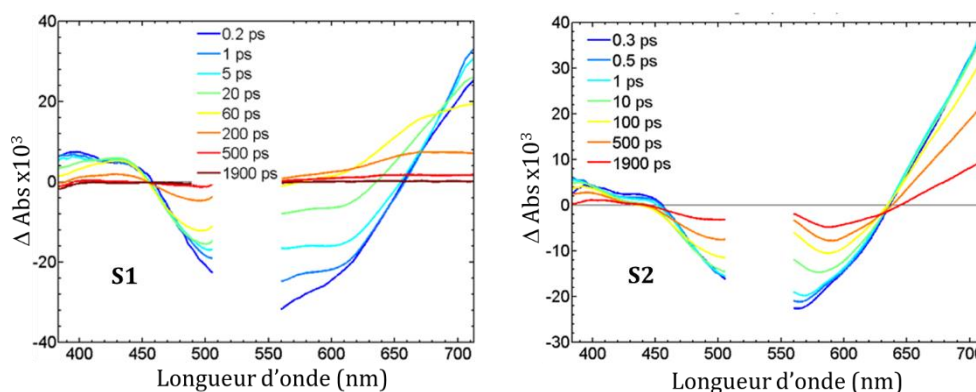


Figure 47 : spectres d'absorption transitoire des **S1** et **S2** en solution dans le dichlorométhane. Excitation à 532 nm.

S1 et **S2** retournent à l'état fondamental très rapidement après excitation ($\tau_1=0,1$ ns pour **S1** et 0,5 ns pour **S2**) à la différence de **R1** dont la durée de vie de fluorescence dépasse 10 ns. Cette différence s'explique probablement par un auto-piégeage lié à l'agrégation en solution. Ce temps de vie plus court pourrait s'expliquer aussi par la formation d'un état à charges séparées $\text{TPA}^+-\text{DPP}^-$, qui se recombinerait plus rapidement qu'il ne se forme (Figure 48).

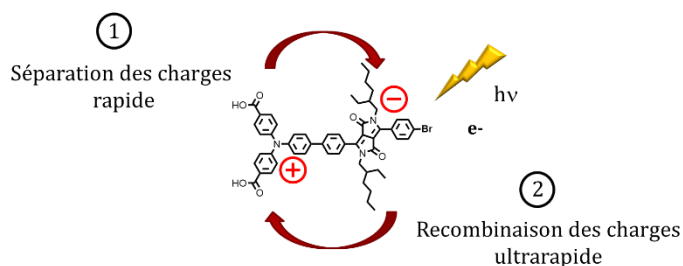


Figure 48 : Représentation de l'état à charges séparées du sensibilisateur **S1** en solution.

b. Colorants substitués par un NBI : S3 et S4

Les colorants **S3** et **S4** diffèrent principalement par la présence d'un accepteur secondaire NBI. Après quelques picosecondes, l'état excité formé est similaire à celui enregistré avec **S1** ou **S2** (Figure 49). Mais rapidement après l'excitation, **S4** développe la signature spectrale caractéristique d'un état à charges séparées où le DPP est oxydé par le NBI ($\text{DPP}^{+}\text{-NBI}^{-}$). Les signaux suivants peuvent alors être observés à 10 ps : pic d'absorption de NBI^{-} à 480 nm, et un plus petit à 610 nm, couvert par la forte bande d'émission stimulée, la bande à 440 nm correspondant au radical anion $\text{DPP}^{\cdot-}$. Le blanchiment du DPP et l'absence de signal lié au radical cation TPA^{+} (à 680 nm) suggère un état à charges séparées ($\text{DPP}^{+}\text{-NBI}^{-}$). Le signal associé à 480 nm décroît ensuite en 63 ps indiquant la recombinaison des charges rapide. Pour **S3** le même phénomène est mesuré. Néanmoins, l'état $\text{DPP}^{+}\text{-NBI}^{-}$ a une durée de vie plus courte ($\tau=16$ ps) et n'est pas clairement détectable car sa concentration reste trop faible (cinétique inverse).

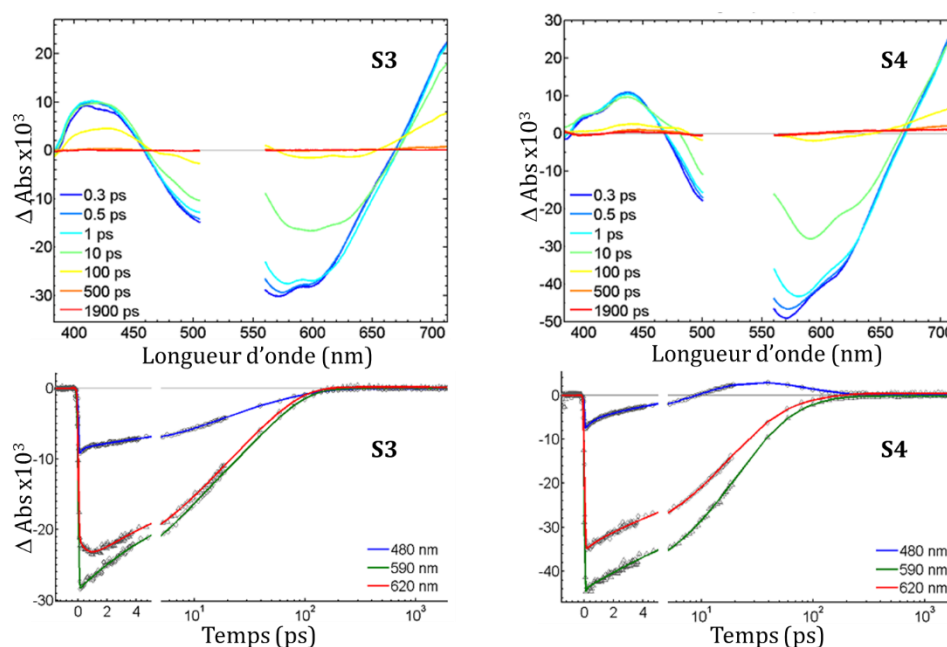


Figure 49 : en haut : Spectres d'absorption transitoire sur film de NiO sensibilisé par S3 et S4. Excitation à 532 nm. En bas: Absorption suivie à 590 nm (vert), 480 nm (bleu) et 620 nm (rouge).

c. Conclusions

L'étude par spectroscopie d'absorption transitoire en solution de **S1**, **S2**, **S3** et **S4** nous permet de conclure que la séparation de charges et la recombinaison interviennent à l'échelle de la picoseconde pour tous les colorants.

2 - Mesures par absorption transitoire sur électrodes fines de NiO

La suite de l'étude par spectroscopie d'absorption transitoire a été réalisée sur des films de NiO transparents sensibilisés avec un colorant qui est excité par un laser pulsé (120 fs, 500 nJ) à 525 nm en présence d'un électrolyte neutre constitué d'une solution de LiClO_4 dans le carbonate de propylène. Il est à

noter que des cinétiques d'injection de lacunes et de recombinaisons multi-exponentielles sont assez courantes pour les études réalisées sur film de NiO mésoporeux.^[11,25] Ces phénomènes s'entrelacent temporellement pour donner des spectres d'absorption complexes. Cela signifie qu'une constante de temps résultante représente parfois des processus hétérogènes qui ne peuvent parfois pas être dissociés. Le nombre d'exponentielles a été arbitrairement choisi avec le minimum de termes pour modéliser au mieux le spectre expérimental.

a. Colorants simples bromés S1 et S2

Les spectres enregistrés avec les colorants **S1** et **S2** dévoilent un signal de l'état excité similaire à ceux obtenus en solution mais ce signal a la particularité de décroître sur une échelle de 1 à 10 ps (Figure 50) au lieu de quelques nanosecondes en solution. Cette différence de comportement signifie que l'état excité sur NiO est rapidement piégé par rapport à celui-ci en solution. A la place, une espèce nouvelle ayant une durée de vie plus longue est observée. Celle-ci se caractérise par une bande d'absorption autour de 620 nm et une extinction autour de 500 nm. Ces observations peuvent être attribuées à la formation du radical anion DPP⁻ liée à l'injection d'un trou dans la bande de valence de NiO.

La Figure 50 (droite) représente les cinétiques à 570 nm et 625 nm de **S2** chimisorbé sur NiO, montrant le déclin de l'émission stimulée à (570 nm) au profit du radical anion DPP⁻ (625 nm) qui décroît ensuite pour retourner à la ligne de base. Les signaux obtenus avec **S1** sont en accord avec ceux de **S2** mais plus difficilement interprétables de manière précise dû à un signal mesuré moins intense.

Finalement, **S1** et **S2** ont un comportement similaire sur NiO et leurs états excités sont piégés par l'injection d'un trou dans NiO en 1-10 ps. La recombinaison du radical anion DPP⁻ avec le trou injecté dans le NiO se produit aussi très rapidement (50-100 ps). La recombinaison de charges géminées très rapide est la principale cause des relativement faibles performances photovoltaïques de ces sensibilisateurs et de beaucoup d'autres sur NiO.^[12]

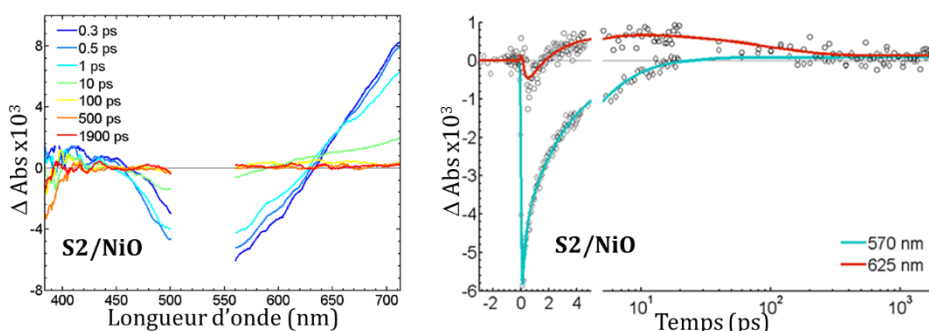


Figure 50 : A gauche : Spectres d'absorption transitoire sur film de NiO sensibilisé par S2. Excitation à 532 nm. A droite : Absorption suivie à 570 nm (bleu ciel) et 625nm (rouge).

b. Colorants dyades substitués par un NBI : S3 et S4

L'addition d'un accepteur électronique NBI dans le cas de **S3** et **S4** conduit à des différences significatives de comportement par rapport à ceux observés avec **S1** et **S2**.

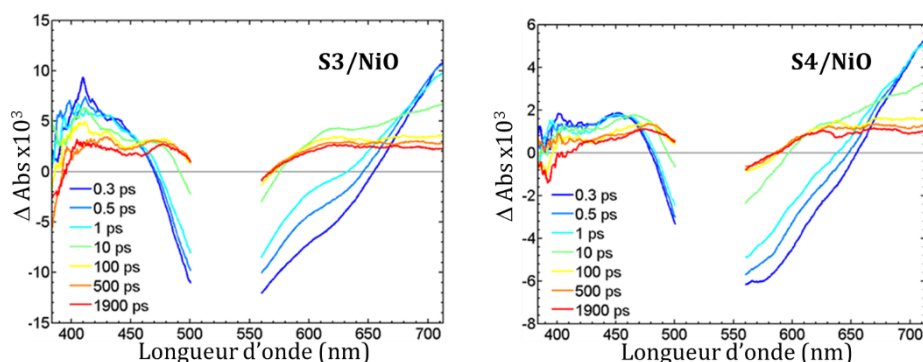


Figure 51: Spectres d'absorption transitoire sur film de NiO sensibilisé par S3 et S4. Excitation à 532 nm.

Ces deux sensibilisateurs offrent initialement des spectres de l'état excité singulet similaires à ceux observés en solution. Après seulement quelques picosecondes, le signal de l'état excité a été remplacé par les bandes caractéristiques du radical anion NBI $\cdot^-$ (pic intense à 480 nm) et un plus faible à 605 nm (Figure 51).

Dans les deux cas, la cinétique de piégeage de l'état excité est ultrarapide (0,2 ps pour **S3** et 15 ps pour **S4**). Ce résultat suggère que l'étape d'injection de lacunes est plus rapide que la séparation de charge intramoléculaire (qui est elle aussi extrêmement rapide $\tau=60-140$ ps en solution). De plus, cela implique que le transfert électronique vers le NBI (pour former le radical anion NBI $\cdot^-$) est au moins aussi rapide que l'étape d'injection car le radical anion DPP $\cdot^-$ ne peut être détecté contrairement au signal du radical anion NBI $\cdot^-$ qui reste constant même 2 ns après l'excitation (Figure 52).

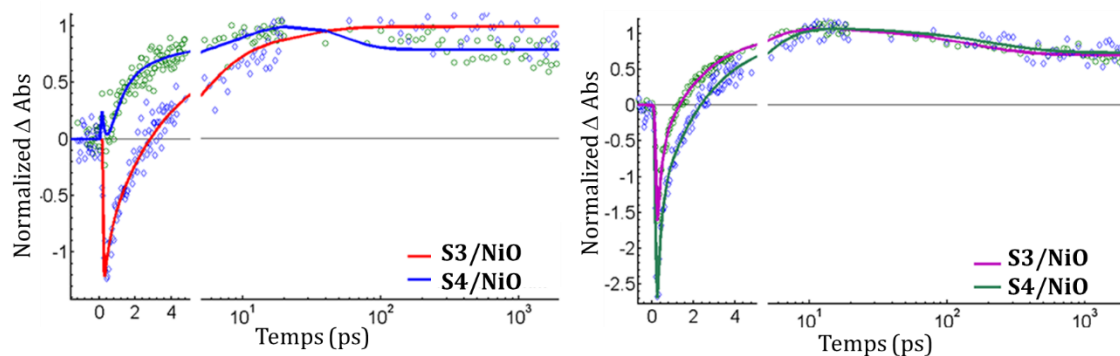


Figure 52 : Traces cinétiques normalisées de S3 (cercles verts) et S4 (losange bleus) sur NiO à 481 nm (gauche) et à 620 nm (droite).

Afin d'estimer l'échelle de temps sur laquelle a lieu le processus de recombinaison des charges géminées pour **S3** et **S4**, les films de NiO sensibilisés ont été étudiés par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde. Cette étude a été réalisée avec une excitation laser pulsée à 10 ns à 532 nm.

Dans cette étude, les spectres transitoires des films de NiO sensibilisés avec **S3** et **S4** montrent une signature claire du radical anion NBI $\cdot^-$. De manière surprenante, la décroissance du signal du radical anion NBI $\cdot^-$ a lieu sur une durée exceptionnellement longue, supérieure à 500 μ s (en comparaison de ce qui est

habituellement observé sur NiO^[11,139]) comparable à celle mesurée avec les meilleurs colorants publiés sur NiO (de l'ordre de plusieurs microsecondes).^[37]

La décomposition exponentielle du signal donne deux constantes de temps ($\tau \approx 50 \mu\text{s}$ et $\tau \approx 500 \mu\text{s}$) avec une amplitude égale pour **S3** et **S4** (cf Tableau 9). **S3** donne même une constante de temps de 570 μs , ce qui constitue la durée de vie d'état à charge séparée la plus élevée jamais mesurée sur des matériaux destinés aux p-DSSC. La durée de vie de séparation de charge est donc considérablement augmentée pour **S3** et **S4** par rapport à **S1** et **S2** du fait de l'ajout du NBI (Figure 53).

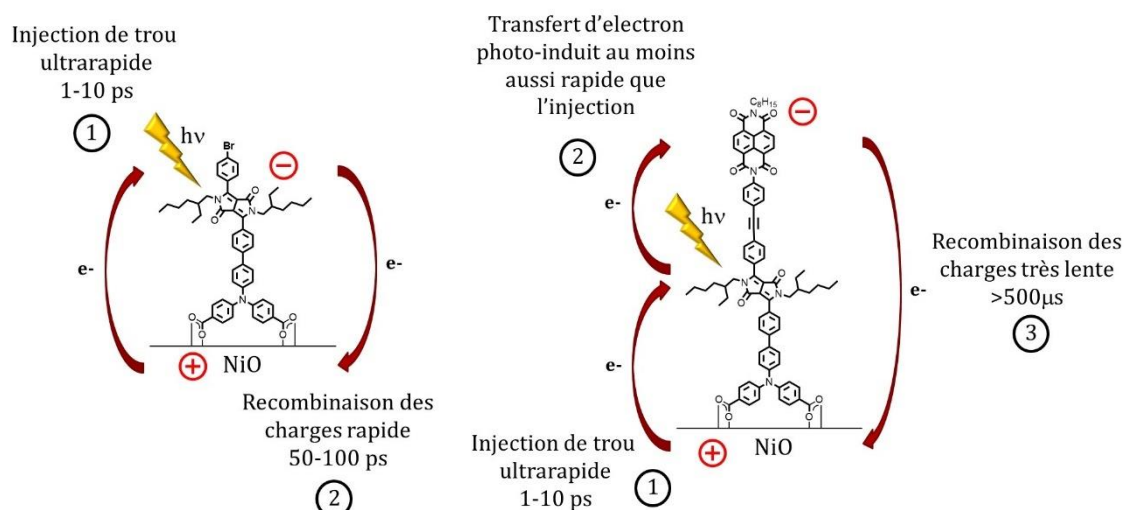


Figure 53 : Représentation des états à charges séparées du sensibilisateur **S1 (gauche) et **S3** (droite) et vitesses de transferts électroniques associées.**

c. Mesures par absorption transitoire sur électrode fine de NiO en présence du médiateur rédox avec **S3** et **S4**

Afin de se placer au plus près des conditions de fonctionnement de la cellule, les films de NiO sensibilisés avec **S3** et **S4** ont été mis en contact d'une solution de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{t-Bubpy})_3$ (**E2** : $\text{Co}^{\text{III}} + \text{Co}^{\text{II}} + \text{LiClO}_4$) dans le carbonate de propylène. Le but de cette dernière partie de l'étude est d'appréhender la cinétique de régénération du colorant par le médiateur rédox sous sa forme oxydée ($\text{Co}^{\text{III}} + \text{S}^- \rightarrow \text{Co}^{\text{II}} + \text{S}$).

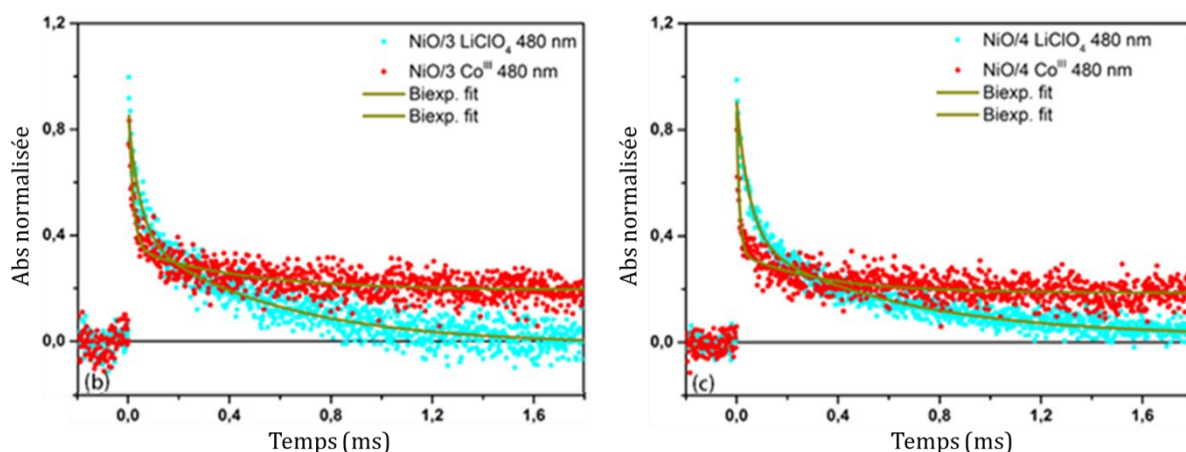


Figure 54 : Régénération/recombinaison de S3 (gauche) et S4 (droite) en présence de $\text{Co}(\text{tBubpy})_3^{\text{III}}$ (rouge) ou sans (bleu) suivi à 480 nm (longueur d'onde signature du radical anion NBI).

La Figure 54 montre la décroissance du signal à 480 nm de **S3** et **S4**. Il est important de signaler que le complexe de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{t-Bubpy})_3$ absorbe plus que le complexe de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{t-Bubpy})_3$ à 480 nm, ce qui explique que le signal ne revienne pas à la ligne de base à la fin de l'acquisition. Le Tableau 9 résume les constantes de temps modélisées par un déclin biexponentiel pour **S3** et **S4** avec ou sans $\text{Co}^{\text{III}}(\text{t-Bubpy})_3$. Il est possible de constater que plus de 85% du signal décline avec une constante de 20-25 μs avec **S3** et **S4** en présence de Co^{III} , ce qui donne une bonne idée de la cinétique de l'étape de régénération avec l'électrolyte **E2**. Cette évolution traduit le transfert électronique depuis le groupe NBI vers l'accepteur électronique qu'est le complexe de Co^{III} . Ainsi mis en perspective, l'étape de régénération ne représente pas une étape limitante pour les colorants possédant un groupe NBI du fait de la très longue durée de vie de l'état à charges séparées (NiO^+-S^-).

Tableau 9 : Durée de vie de l'état à charges séparées sur NiO avec un électrolyte neutre (LiClO_4) et en présence de Co^{III} . La valeur entre parenthèses correspond à l'amplitude du signal.

	Colorant	Temps de vie pondéré [τ]	τ_1	τ_2
LiClO_4	S3/NiO	304 μs	49 μs (51%)	570 μs (49%)
	S4/NiO	227 μs	47 μs (58%)	476 μs (42%)
Co^{III}	S3/NiO	76 μs	21 μs (87%)	445 μs (13%)
	S4/NiO	66 μs	24 μs (89%)	410 μs (11%)

Sur la base de ces mesures, les performances photovoltaïques légèrement supérieures de **S3** par rapport à **S4** pourraient s'expliquer par des recombinaisons de charges plus lentes (570 μs , 49%) que celles de **S4** (470 μs , 42%). La différence reste néanmoins faible et montre que l'addition d'un phényle joue un rôle marginal dans les performances de ces sensibilisateurs. Cette observation suggère que les recombinaisons de charges géminées pourraient ne pas intervenir au travers de la fonction d'ancrage mais par effet tunnel entre le NBI et le NiO. Ce comportement a déjà été suggéré pour d'autres colorants sur TiO_2 .^[140]

d. Conclusions

L'étude des sensibilisateurs greffés sur film de NiO nous a permis d'apporter des informations sur les cinétiques des processus de séparation de charges. En effet, alors que **S1** et **S2** forment des états à charges séparées de courtes durées de vie (de l'ordre de la picoseconde), **S3** et **S4** ont la faculté de générer un état à charges séparées ayant une durée de vie exceptionnellement longue. Cela favorise grandement l'efficacité de l'étape de régénération, fait qui a pu être mis en évidence par l'étude en présence de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{t-Bubpy})_3$ (Figure 55).

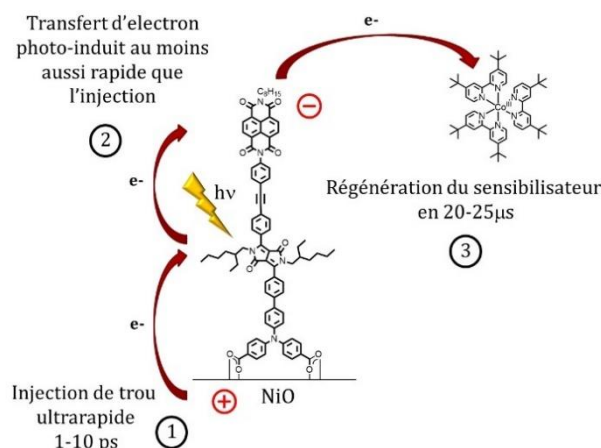


Figure 55 : Représentation schématique des processus de transfert de charges avec leurs cinétiques de **S3 en présence du complexe de cobalt $\text{Co}^{\text{III}}(\text{t-Bubpy})_3$.**

3 - Conclusion de l'étude photo-physique par absorption transitoire

Cette étude nous a d'abord permis d'élucider le mécanisme de formation de l'état à charges séparées sur NiO. En effet celui-ci est différent de l'état à charges séparées formé en solution. Dans le cas de **S3** par exemple, ce dernier est de nature : $\text{DPP}^+-\text{NBI}^-$, et a une faible durée de vie (15 ps) alors que sur NiO, l'injection d'un trou dans le semi-conducteur provoque la formation du système $\text{NiO}^+-\text{DPP-NBI}^-$. L'état à charges séparées a alors une durée de vie multipliée par 10^7 (de l'ordre de la centaine de microsecondes). En étudiant les cinétiques de chaque processus, nous avons pu établir que la première étape après l'excitation du colorant est l'injection de trou dans le NiO (<10ps). Cette observation permet de noter que nous sommes bien en présence d'un effet photovoltaïque et non un effet galvanique. Vient ensuite le transfert électronique du DPP vers le groupe NBI (10 ps). En présence d'un électrolyte à base de cobalt la régénération intervient avec une constante de l'ordre de 20 μs et donc plus rapidement que le processus de recombinaison (300 μs).

Cette étude a aussi permis de mettre en évidence le rôle joué par le groupe NBI qui commande réellement les cinétiques de transfert électronique impliquées dans le fonctionnement de la cellule. Le rôle du groupement électrodonneur est quant à lui moins important que nous l'attendions.

D. Modification de l'accepteur secondaire

Après l'étude complète des sensibilisateurs DPP **S1-S4** nouvellement synthétisés, nous avons cherché à modifier les propriétés du colorant le plus prometteur (**S3**) dans le but d'améliorer ses performances et de l'adapter à d'autres applications connexes comme les p-DSSC solides ou l'intégration dans une cellule DSSC tandem.

1 - Vers les cellules tandem

a. But de l'étude et molécule cible

Dans le but de fabriquer des cellules DSSC tandem, l'emploi d'un électrolyte à la fois compatible et performant avec les deux photo-électrodes est une nécessité. Le médiateur rédox fondé sur un complexe de cobalt (**E2**), précédemment évoqué dans ce chapitre, semble être un bon candidat pour la conception de cellules tandem. En effet, il n'absorbe que très peu dans le domaine du visible et permet d'atteindre des tensions de circuit ouvert (V_{oc}) importantes pour les p-DSSC (de l'ordre de 300 mV). De plus, grâce à l'encombrement stérique des ligands bipyridine, le taux de recombinaison entre l'électrolyte et les lacunes électroniques injectées dans la bande de valence de NiO est amoindri en raison de l'accessibilité à la surface plus difficile.^[102] En outre, les travaux de Bignozzi et Grätzel ont montré que le comportement cinétique et électrochimique de certains complexes de cobalt pouvait s'approcher de celui du médiateur rédox I_3^-/I^- et que les propriétés peuvent être modulées par le changement du ligand.^[141,142] De plus, les électrolytes au cobalt sont totalement compatibles à la fois avec les p-DSSC et les n-DSSC.^[12] Ils ont notamment été employés pour réaliser ce qui reste encore parmi les plus hautes performances des n-DSSC avec un rendement supérieur à 13% dans les travaux de Mathew *et al.*^[24]

Cependant, la densité de courant débitée est très certainement limitée par la diffusion du médiateur, du fait de son volume hydrodynamique important (ligands tertbutylbypiridine, Figure 56) et de la viscosité du solvant électrolytique : le carbonate de propylène (2,51 mPa.s^[143] contre 0,34 mPa.s pour l'acétonitrile^[144] par exemple). En outre, ces complexes ont l'inconvénient d'être des accepteurs d'électron lents (du fait d'une haute énergie de réorganisation pendant leur réduction). Ils nécessitent donc la conception et la synthèse de sensibilisateurs ayant des propriétés spécifiques. Plus particulièrement, ils doivent avoir la possibilité de générer un état à charges séparées ayant une longue durée de vie comme c'est le cas pour **S3** ou **S4**.

L'étude menée ici s'inscrit dans ce cadre. Nous souhaitons conserver les propriétés intéressantes du médiateur rédox au cobalt (faible absorbance dans le visible, bonne compatibilité entre p-DSSC et n-DSSC), tout en diminuant l'encombrement des substituants sur la bipyridine pour accroître la constante de diffusion et permettre la solubilité dans l'acétonitrile (et donc son utilisation comme solvant électrolytique). Ce cahier des charges nous a dirigé vers les deux nouveaux complexes $(Co(Mebpy)_3)$: électrolyte **E3** et $(Co(bpy)_3)$: électrolyte **E4** présentés en Figure 56.

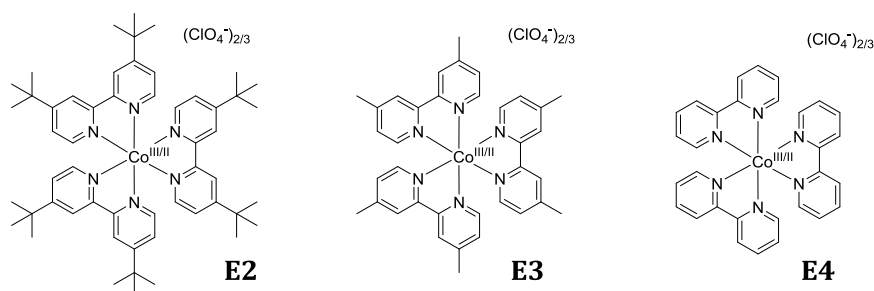


Figure 56 : Complexes de cobalt composant (de gauche à droite) les électrolytes E2, E3 et E4.

Afin de compenser l'encombrement stérique des groupes tBu, qui limitent l'accès à la surface du semi-conducteur, nous avons envisagé l'introduction d'un motif très encombrant sur le sensibilisateur. Cette stratégie a déjà montré son efficacité dans les cellules de type n sur TiO₂^[145] et nous a conduit à concevoir le colorant **S5** (Figure 57).

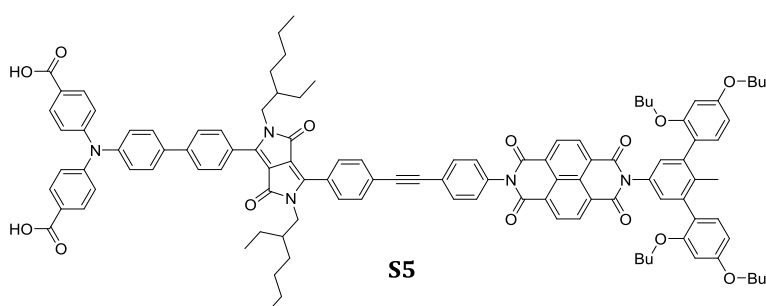


Figure 57 : Structure du sensibilisateur S5 possédant un accepteur encombré stériquement.

Ce sensibilisateur dérive de **S3** au niveau de l'accepteur NBI, qui au lieu de porter une chaîne octyle est maintenant fonctionnalisé avec un motif triphényle, lui-même encombré par quatre chaînes O-butyle. Cet ajout ne change pas *a priori* les propriétés spectroscopiques (dans le visible) et électrochimiques par rapport à **S3** mais pourrait créer un effet « parapluie » en restreignant l'accès de l'électrolyte à la surface de NiO.

b. Synthèse du sensibilisateur S5

Afin de faire réagir le motif encombrant avec l'anhydride du naphthalène bisanhydride (NBA), il est nécessaire que le fragment encombré soit substitué par une fonction amine. La synthèse du composé **II-19** a donc été réalisée par couplage d'une aniline dibromée avec l'acide phénylboronique bis O-butyle (Schéma 13). La réaction de deux équivalents d'acide boronique avec le dérivé halogéné permet d'isoler l'aniline correspondante **II-19** avec un rendement de 67% après optimisation. L'utilisation du catalyseur Pd(dppf)Cl₂ a en effet permis un accroissement du rendement de cette réaction par rapport au complexe classique Pd(PPh₃)₄ (40%).

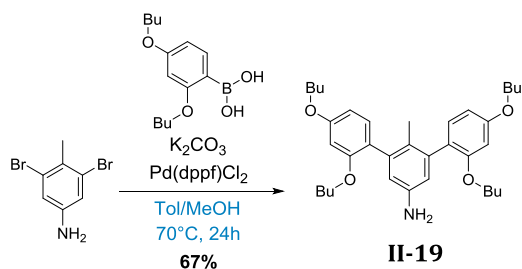


Schéma 13 : Synthèse de l'amine encombrée II-19.

Une fois en possession de cette amine **II-19**, il a été possible de réaliser la séquence de réactions de condensation entre le NBA et l'aniline synthétisée **II-19** d'une part ; et d'autre part la 4-éthynylaniline commerciale. L'intermédiaire **II-21** est ainsi obtenu avec un rendement assez faible de 26% (Schéma 14). L'ordre de la séquence réactionnelle a été choisi afin de donner de la solubilité en milieu organique au fragment naphthalène bisanhydride dès la première réaction.

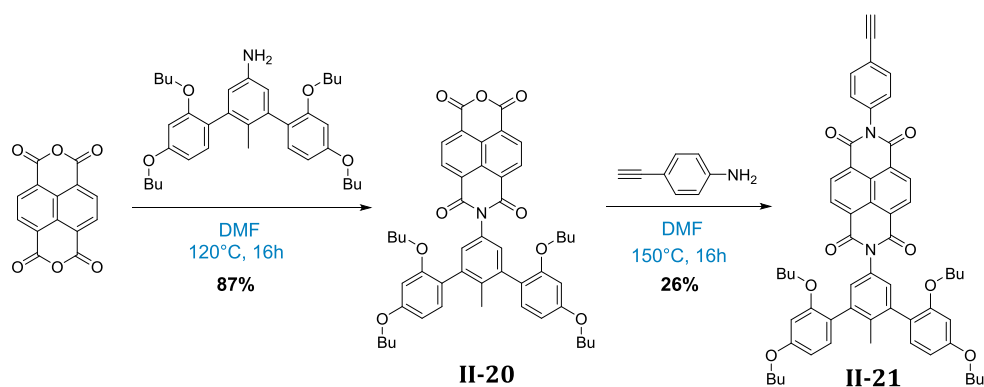


Schéma 14 : Synthèse de l'accepteur encombré stériquement II-21.

Le couplage croisé de Sonogashira entre l'intermédiaire **II-21** et l'intermédiaire **II-11**, dont la synthèse a été présentée précédemment dans ce chapitre, permet d'isoler le composé **II-22** avec un rendement de 64% (Schéma 15). La déprotection des acides carboxyliques conduit au sensibilisateur souhaité **S5** avec un rendement de 85%.

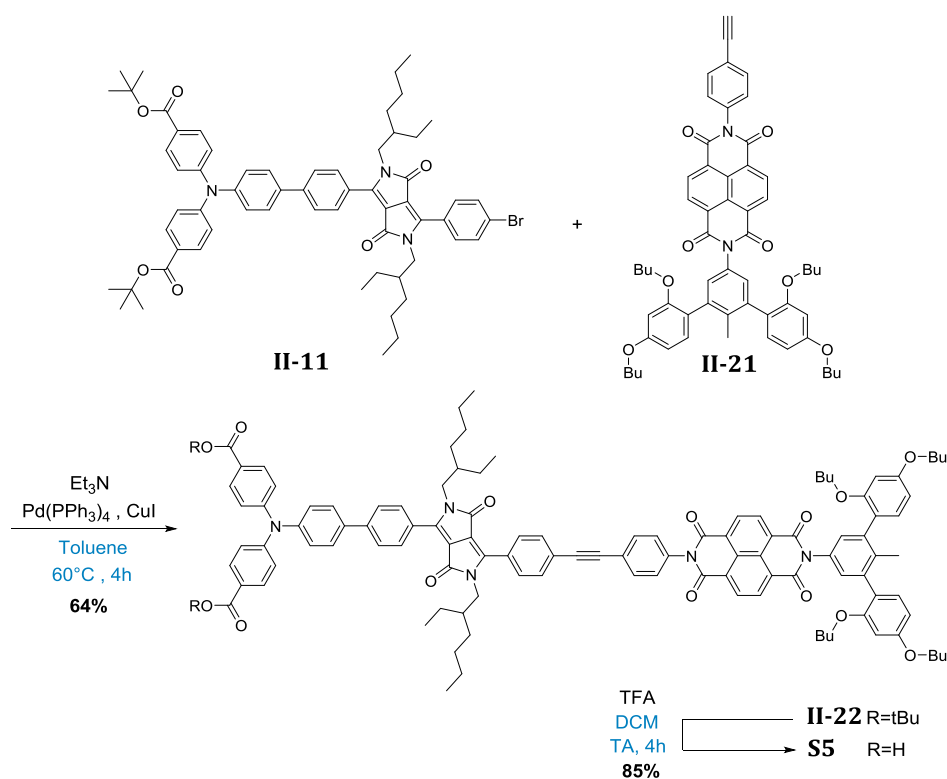
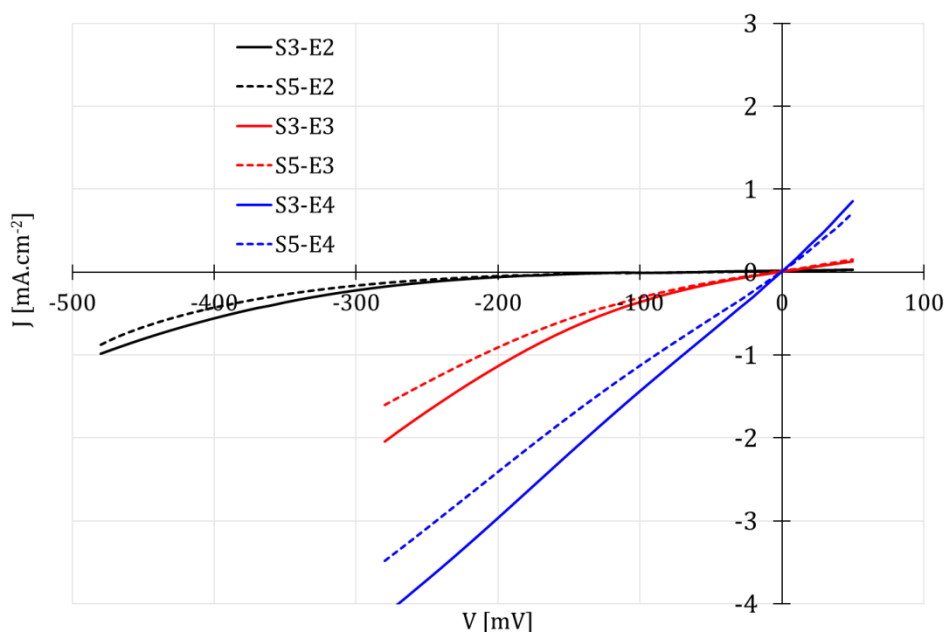


Schéma 15 : Couplage de II-11 et II-21 par réaction de Sonogashira et déprotection des fonctions d'ancrage acide carboxylique.

c. Etude photovoltaïque des colorants **S5** et **S3**

Les performances du nouveau sensibilisateur **S5** ont été évaluées dans des dispositifs p-DSSC et comparées au sensibilisateur apparenté **S3** dans les mêmes conditions expérimentales en présence des électrolytes **E2**, **E3** et **E4**, correspondant aux différents complexes de cobalt présentés à la Figure 56 (Tableau 10).

La Figure 58 représente les courbes de la densité de courant enregistrées dans l'obscurité en fonction du potentiel pour les cellules comportant les sensibilisateurs **S3** et **S5** avec les électrolytes **E2**, **E3** et **E4**. L'allure de ces courbes donne une indication précieuse sur l'intensité des recombinaisons intervenant à l'interface entre l'électrolyte et le semi-conducteur. L'effet redresseur (type diode) très marqué pour l'électrolyte **E2** (quel que soit le sensibilisateur) est le signe d'une résistance de transfert électronique élevée et rend finalement compte de la difficulté pour l'électrolyte à s'approcher de la surface du semi-conducteur. En définitive, l'emploi de **E2** limite drastiquement le courant au noir et donc les recombinaisons dites interfaciales. L'emploi de l'électrolyte **E3** augmente considérablement le courant au noir dès que l'on impose une différence de potentiels négative de -250 mV (courant d'environ $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cette observation est encore plus visible avec l'électrolyte **E4** (environ $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à -250 mV). L'effet redresseur n'est alors plus du tout observable. Il est donc clair que le taux de recombinaisons interfaciales augmente avec la diminution de la taille des substituants de la bipyridine sur le complexe de cobalt (employé en tant que médiateur).



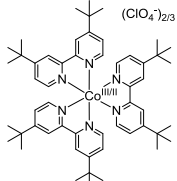
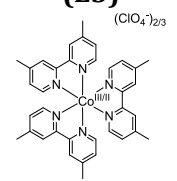
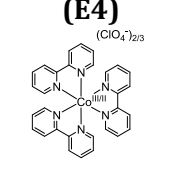
*Figure 58 : Courbes représentant la densité de courant (J) en fonction du potentiel (V) dans l'obscurité pour les sensibilisateurs **S3** (trait plein) et **S5** (tirets) avec les électrolytes **E2** ($tBubpy$)₃Co (noir), **E3** ($Mebpy$)₃Co (rouge) et **E4** (bpy)₃Co (bleu).*

En scrutant maintenant les courbes $J=f(V)$ liées à **S5**, il apparaît que celles-ci sont toujours supérieures à celles liées à **S3**. Cette observation expérimentale reproductible indique que, quel que soit l'électrolyte employé, l'effet passivant de **S5** est supérieur à celui de **S3**. L'accepteur encombré qui a été ajouté remplit donc sa fonction de passivation bien que l'effet soit relativement faible.

Le Tableau 10 regroupe les résultats photovoltaïques sous illumination AM1.5 des cellules à base de NiO sensibilisé avec **S3** et **S5**. Il est aisé de constater que pour les électrolytes **E2** et **E3**, les performances globales de **S3** sont sensiblement supérieures à celle de **S5**. Dans le cas de **E4**, **S5** permet d'atteindre une V_{oc} significativement plus élevée et donne des performances supérieures. Au regard des erreurs relatives, les V_{oc} moyennes données par **S3** et **S5** ne sont pas significativement différentes pour **E2** de même que pour **E3**. Il est donc difficile de conclure sur le taux de recombinaison interfaciale relatif des deux colorants en conditions de fonctionnement.

La J_{sc} mesurée est semblable pour les sensibilisateurs **S3** et **S5** avec l'électrolyte **E4**, mais en faveur de **S3** avec **E2** et **E3**. Cette légère différence ne pouvant être expliquée par des considérations énergétiques ou de collecte de la lumière car leurs propriétés d'absorption sont semblables, il est probable que l'étape de régénération du colorant soit le facteur limitant ici. De par l'encombrement stérique créé autour de l'accepteur secondaire, la cinétique de réaction de régénération du colorant pourrait être ralentie avec **S5**.

Tableau 10 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S3 et S5. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Electrolyte	Colorants	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
(E2) 	S3	2,21 ± 0,07	404 ± 18	31,1 ± 0,3	0,277 ± 0,020
	S5	2,02 ± 0,14	392 ± 59	28,5 ± 1,0	0,226 ± 0,035
(E3) 	S3	2,04 ± 0,10	170 ± 17	29,0 ± 0,7	0,101 ± 0,017
	S5	1,73 ± 0,08	148 ± 29	27,1 ± 0,8	0,069 ± 0,015
(E4) 	S3	1,16 ± 0,08	56 ± 8	24,0 ± 0,3	0,015 ± 0,003
	S5	1,12 ± 0,02	79 ± 1	24,8 ± 0,1	0,022 ± 0,001

d. Conclusions et perspectives

En conclusion, la démarche adoptée semble prometteuse au regard des courbes enregistrées dans l'obscurité avec les différents électrolytes et les sensibilisateurs **S3** et **S5**. Une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique pourrait confirmer l'effet de passivation. Malheureusement, l'effet passivant induit par l'insertion d'un groupe encombré stériquement sur le sensibilisateur ne suffit pas, dans ce cas, à empêcher les recombinaisons interfaciales qui tirent les performances photovoltaïques vers le bas en réduisant à la fois la V_{oc} et le J_{sc}. Une des perspectives de ce projet pourrait consister à accroître la taille et l'effet de couverture du substituant présent sur l'accepteur terminal en utilisant par exemple une amine aromatique tertiaire couramment utilisée dans des colorants pour TiO₂.^[146] D'autre part, il serait probablement possible de passiver la surface indépendamment du colorant utilisé avec une molécule co-adsorbée ou une couche interfaciale bloquante (Figure 59).

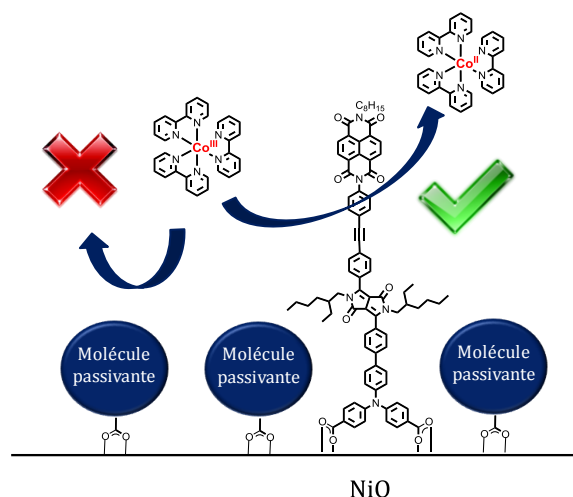


Figure 59 : Représentation schématique de l'effet passivant créé par une molécule co-adsorbée.

2 - Accroître le pouvoir réducteur

Le sensibilisateur **S3** a prouvé son efficacité en dispositif p-DSSC grâce à la distance de séparation de charges qu'il induit et qui prévient les recombinaisons de charges géminées trop rapides. Cette molécule est tout fait adaptée à l'utilisation des complexes de cobalt ou encore du couple I_3^-/I^- comme médiateur rédox. Cependant, le pouvoir réducteur du fragment NBI (autour de -0,6V / ECS) est relativement faible. Une quantité importante de l'énergie photonique collectée est perdue à cause de la différence de potentiel entre le cœur DPP et le fragment NBI. Augmenter le pouvoir réducteur d'un tel colorant pourrait permettre l'utilisation de nouveaux médiateurs rédox, l'utilisation d'un catalyseur de réduction pour la photocatalyse ou encore l'incorporation en cellule p-DSSC solide.^[108]

a. But de l'étude et molécule cible

Dans le but d'obtenir un sensibilisateur possédant à la fois une longue durée de vie d'état à charges séparées et un pouvoir réducteur plus important, nous avons imaginé la molécule **S6** (Figure 60). Construite sur la même architecture que **S3**, le fragment NBI est remplacé par le fragment pyroméllitique imide (Pyro) qui possède un potentiel de réduction autour de -0,8 V/ECS. De la même manière que **S3**, **S6** possède un accepteur secondaire non-conjugué avec le cœur chromophorique. Il est donc possible d'anticiper le même comportement en termes de séparation de charges.

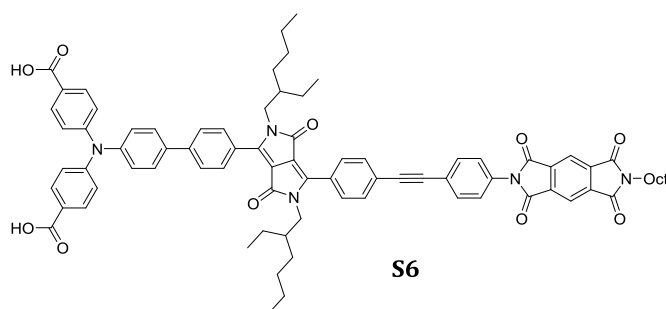


Figure 60 : Structure du sensibilisateur cible S6.

b. Synthèse du sensibilisateur S6

La molécule cible se décompose en trois blocs : la triphénylamine, le cœur DPP et le fragment Pyro. Ce dernier représente la principale nouveauté dans cette architecture. La synthèse du composé Pyro fonctionnalisé par une chaîne *n*-octyle et un alcyne terminal (**II-26**, Schéma 16) reprend la même voie empruntée pour le fragment NBI avec quelques adaptations. Celle-ci repose en effet sur deux réactions de condensation successives afin de former les deux fonctions imides souhaitées puis une fonctionnalisation par un alcyne terminal via une réaction de Sonogashira permettant de faire réagir le triméthylsilylacétylène (Schéma 16).

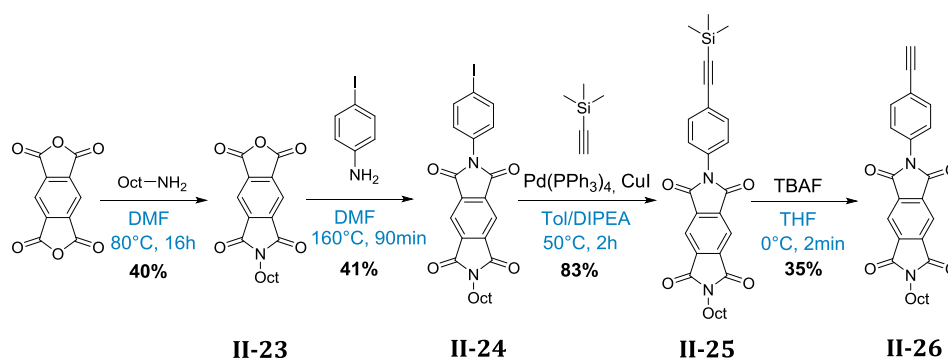


Schéma 16 : Synthèse du groupement accepteur II-16 pyroméllique imide.

Le composé **II-27** a ensuite été obtenu par couplage croisé de type Sonogashira entre l'intermédiaire **II-11** (dont la synthèse a été présentée plus amont dans ce chapitre) et le nouveau fragment pyroméllitique imide **II-26** comme indiqué dans le Schéma 17. Une simple déprotection des acides carboxyliques à l'aide de TFA permet d'isoler le sensibilisateur **S6**.

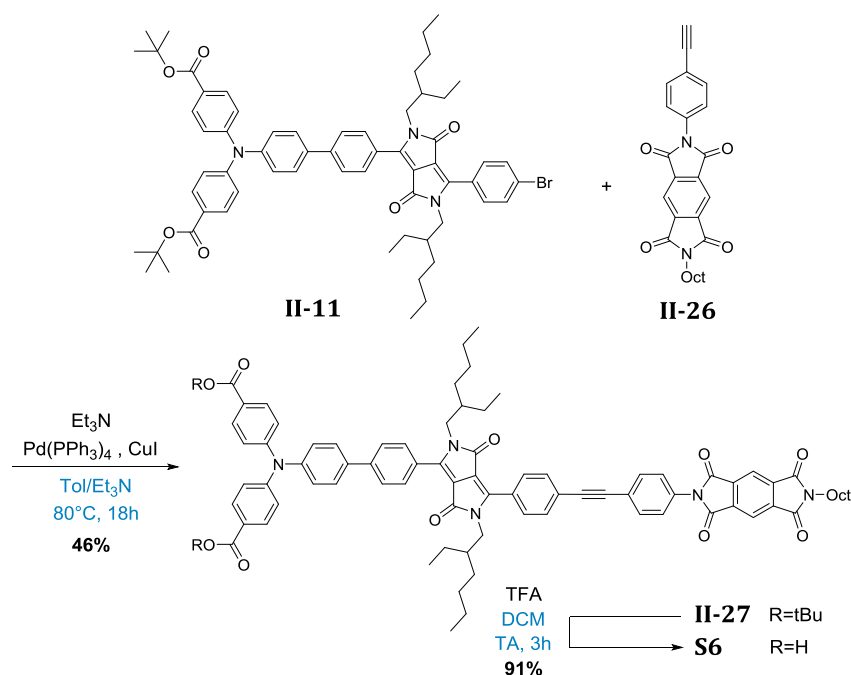


Schéma 17 : Synthèse de S6 par couplage de Sonogashira et déprotection.

c. Caractérisations spectroscopiques

Les spectres d'absorption et d'émission du sensibilisateur **S6** ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante et sont reportés en Figure 61 (Tableau 11). Les spectres d'absorption et d'émission de **S3** ont été insérés pour comparaison.

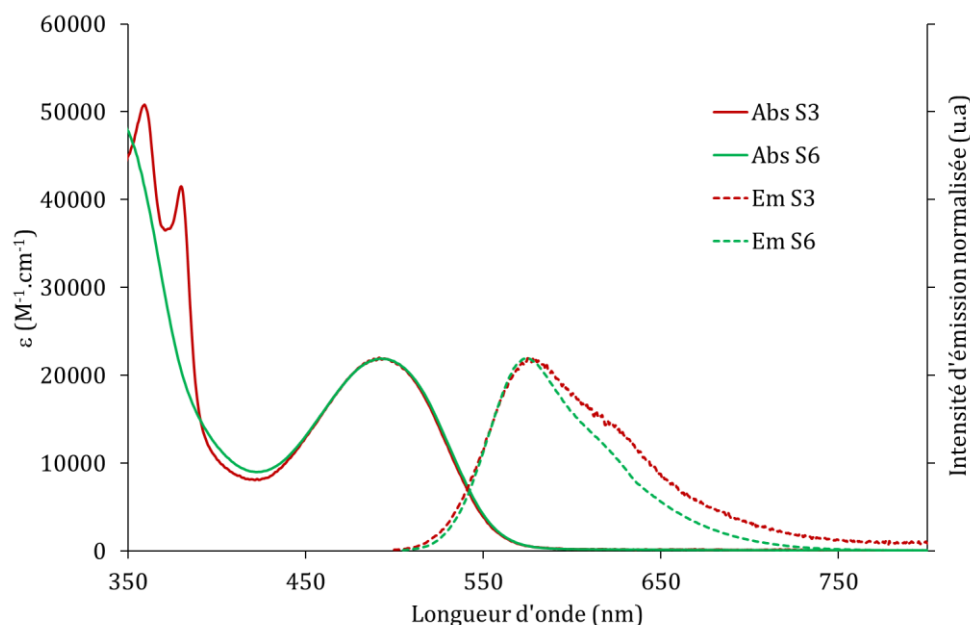


Figure 61 : Spectres d'absorption (trait plein) et spectres d'émission normalisés (tirets) de S3 (rouge) et S6 (vert) enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

Les spectres d'absorption de **S3** et **S6** sont quasiment superposables dans le domaine du visible. La bande caractéristique du cœur DPP à 492 nm possède un coefficient d'extinction molaire de $21900 M^{-1}.cm^{-1}$, identique à celui de **S3** sur son maximum d'absorption ($22000 M^{-1}.cm^{-1}$ à 492 nm). La différence entre les deux molécules est visible dans la partie UV du spectre où la signature caractéristique du NBI est remplacée par une bande liée à une transition $\pi-\pi^*$ centrée sur le fragment Pyro avec un maximum autour de 350 nm. Le spectre d'émission de **S6** excité à son maximum d'absorption (492 nm) prend également une forme très similaire à celui de **S3** avec un maximum à 575 nm.

Afin de comparer les propriétés de transfert électronique de **S1**, **S3** et **S6**, une étude des spectres d'émission de solutions isoabsorbantes ($DO = 0,1$) de ces mêmes sensibilisateurs a été réalisée (Figure 62). Cette étude comparative permet de montrer le piégeage de fluorescence par le fragment Pyro en comparaison de **S1**. Néanmoins, ce piégeage est moins efficace qu'avec un fragment NBI (taux de piégeage de 70% contre 97% pour **S3**). Il est d'ores et déjà possible de dire que le transfert électronique photo induit dans ce sensibilisateur **S6** est moins favorisé que pour **S3**.

Tableau 11 : Propriétés spectroscopiques de S6 et S3 enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K.

Colorants	λ_{abs} (ϵ) [nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	λ_{inter} [nm]	E ₀₋₀ [eV]
S6	492 (21900)	576	542	2,29
S3	492 (22000) 380 (41500) 360 (50800)	575	541	2,29

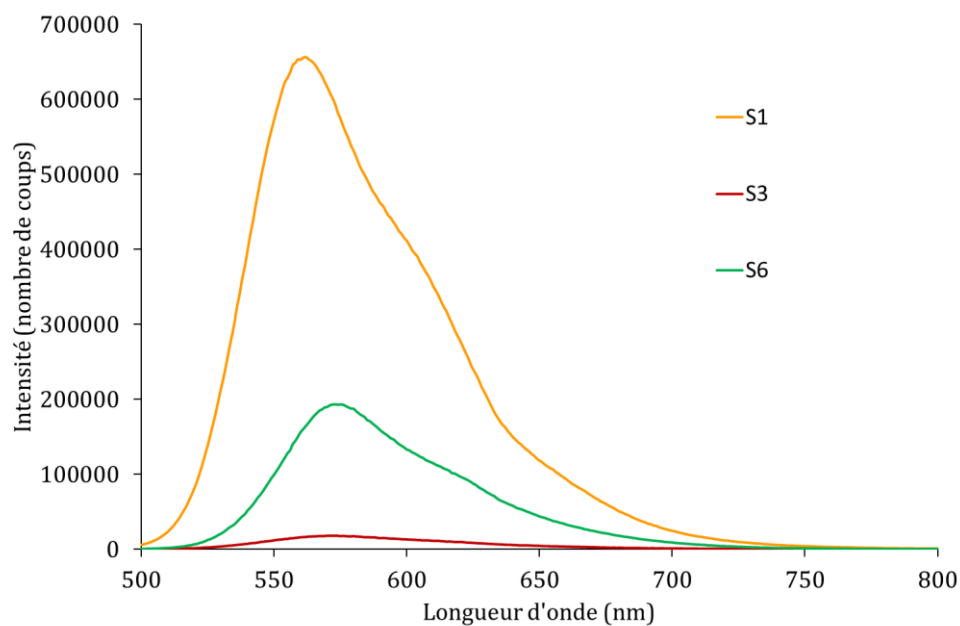


Figure 62 : Spectres d'émission de S1 (orange) S3 (rouge) et S6 (vert) pour des solutions isoabsorbantes à une DO de 0,10 à 490 nm et excitées à cette même longueur d'onde.

d. Caractérisations électrochimiques

Le comportement électrochimique de **S6** a été évalué par voltampérométrie cyclique, voltammétrie différentielle pulsée et voltammétrie à vague carré dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. La Figure 63 présente les voltampérogrammes cycliques de la première vague de réduction de **S3** et **S6**. Cet enregistrement nous permet de constater que **S6** possède bien un potentiel de réduction inférieur à celui de **S3** de l'ordre de -0,8 V/ECS.

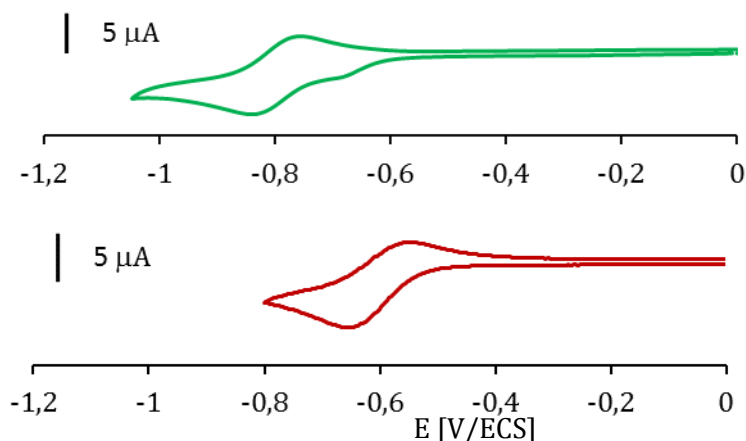


Figure 63 : Voltampérogrammes cycliques représentant les premières vagues de réduction des sensibilisateurs **S6** (vert) et **S3** (rouge) liées respectivement à l'accepteur Pyro et NBI. Référence : ECS.

Le Tableau 12 résume les données électrochimiques des sensibilisateurs **S3** et **S6**. Leur comparaison permet de constater que seul le premier potentiel de réduction change significativement entre **S3** et **S6** (de -0,6 V/ECS à -0,8 V/ECS) sans influencer significativement les autres processus électrochimiques observables. Ceci montre encore une fois le découplage électronique total entre les deux extrémités de la molécule.

Tableau 12 : Données électrochimiques de **S3** et **S6** par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS).

Colorants	$E_{1/2}$ (TPA ⁺ /TPA) [V]	$E_{1/2}$ (DPP ⁺ /DPP) [V]	$E_{1/2}$ (DPP/DPP ⁻) [V]	$E_{1/2}$ (Acc/Acc ⁻) ^a [V]	E (DPP [*] /DPP ⁻) ^b [V]
	/ ΔE [mV]	/ ΔE [mV]	/ ΔE [mV]	/ ΔE [mV]	
S3	1,15 (60)	1,15 (60)	-1,22 (90)	-0,60 (110)	1,07
S6	1,14 (100)	1,06 ^c	-1,18 (140)	-0,80 (90)	1,11

a) Acc/Acc⁻ : couple de l'accepteur considéré. b) Calculé selon l'équation : $E(\text{DPP}^*/\text{DPP}^-) = E_{1/2}(\text{DPP}/\text{DPP}^-) + E_{0-0}$. c) Processus non réversible, potentiel de pic.

e. Calcul des paramètres thermodynamiques liés à la sensibilisation de NiO

Les enthalpies libres d'injection de lacunes électroniques dans la bande de valence du SCp (ΔG_{inj}) et les enthalpies libres de régénération (ΔG_{reg}) pour les sensibilisateurs **S3** et **S6** sont résumées dans le Tableau 13. De plus, ΔG_{TEPI} , correspondant à l'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron photo-induit vers l'accepteur secondaire, a été calculée dans le cas de **S3** et **S6**.

Tableau 13 : Enthalpies libres d'injection et de régénération calculées pour un médiateur rédox triiodure/iodure ou complexes de cobalt trisbipyridine (III/II) et enthalpie libre pour le transfert d'électron photo induit ΔG_{TEPI} .

Colorants	ΔG_{inj}^a [eV]	ΔG_{TEPI}^b [eV]	$\Delta G_{reg}(I_3^-/I_2^-)^c$ [eV]	$\Delta G_{reg}(Co^{III}/Co^{II})^d$ [eV]
S3	-0,69	-0,62	-0,29	-0,82
S6	-0,81	-0,38	-0,64	-1,01

a) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{inj} = E_{BV}(NiO) - E_{Red}(DPP^*/DPP^-)$ avec $E_{BV}(NiO) = 0,30$ V vs ECS.^[10] b) Calculé selon l'équation $\Delta G_{TEPI} = E_{Red}(S/S^-) - E_{Red}(Acc/Acc^-)$. c) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(I_3^-/I_2^-)$ avec $E(I_3^-/I_2^-) = -0,32$ V.^[137] d) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(Co^{III}/Co^{II})$ avec $E(Co^{III}/Co^{II}) = 0,21$ V.^[102]

A la lumière de ces données, le processus d'injection ne représente pas une étape limitante car les enthalpies libres d'injection sont toujours largement favorables ($\Delta G < -0,7$ eV) car liées au potentiel de réduction intrinsèque du DPP. L'étape de régénération, bien que plus difficile avec **S3** (principalement avec un médiateur iodé), est également largement favorable ($\Delta G < -0,3$ eV avec I_3^-/I^- et $\Delta G < -0,8$ eV avec Co^{III}/Co^{II}). La différence de potentiel plus faible entre le DPP et l'accepteur avec **S6** rend le processus de transfert électronique moins exergonique ($\Delta G_{TEPI} = -0,38$ eV au lieu de $\Delta G_{TEPI} = -0,62$ eV) et donc moins favorable. Cette observation explique probablement le fait que le taux de piégeage de fluorescence en solution soit plus faible avec l'accepteur Pyro (**S6**) qu'avec le NBI (**S3**).

f. Mesures photovoltaïques

Les performances du nouveau sensibilisateur **S6** ont été évaluées en dispositif p-DSSC et comparées aux sensibilisateurs apparentés **S1** et **S3** dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment (Tableau 14).

Tableau 14 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S1, S3 et S6. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Colorants	Electrolyte	J_{sc} [mA.cm ⁻²]	V_{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
S1	I_3^-/I^- (E1)	1,89 ± 0,30	100 ± 12	33 ± 2,9	0,063 ± 0,020
	Co^{III}/Co^{II} (E2)	0,49 ± 0,12	198 ± 22	24 ± 0,3	0,024 ± 0,008
S3	I_3^-/I^- (E1)	2,03 ± 0,48	90 ± 9	33 ± 0,5	0,062 ± 0,021
	Co^{III}/Co^{II} (E2)	2,06 ± 0,12	330 ± 27	30 ± 1,2	0,205 ± 0,026
S6	I_3^-/I^- (E1)	2,05 ± 0,14	79 ± 10	33 ± 1,3	0,053 ± 0,012
	Co^{III}/Co^{II} (E2)	1,21 ± 0,05	191 ± 26	28 ± 0,2	0,062 ± 0,011

Avec l'électrolyte **E1** (fondé sur le couple I_3^-/I^-), les performances obtenues pour chaque sensibilisateur sont très comparables avec une valeur de densité de courant de court-circuit autour de 2,0 mA.cm⁻². Comme souvent avec l'électrolyte **E1**, la tension de circuit ouvert est semblable (≈ 90 mV), quel que soit le sensibilisateur. Finalement, les performances de cette série de colorants avec **E1** ne sont pas

influencées par la présence ou non d'un accepteur. L'étape de régénération étant rapide avec **E1**, la durée de séparation de charge influence peu les performances globales.

Avec l'électrolyte **E2** (au cobalt), émergent les premières différences notables. Bien que la V_{oc} mesurée avec **S1** et **S6** soit similaire, la J_{sc} est quant à elle multipliée par un facteur 2,4 en faveur de **S6**. Cela indique vraisemblablement un transfert d'électron du DPP vers le Pyro pour **S6**. **S3** offre des performances encore supérieures et débite la densité de courant la plus importante avec une J_{sc} supérieure à $2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ et offre une tension presque deux fois supérieure à celles des autres sensibilisateurs. Ceci se traduit mécaniquement dans le rendement global avec **S3**>**S6**>**S1** pour l'électrolyte **E2**. Ce résultat associé aux mesures de fluorescence traduit probablement un transfert d'électron moins efficace dans le cas de **S6** par rapport à **S3**. Ces deux constatations permettent de conclure que le taux de recombinaison de charges géminées pour **S6** est probablement plus important que pour **S3** mais moindre par rapport à **S1**.

g. Conclusions et perspectives du projet

L'introduction d'un groupement pyromellitique imide (Pyro, **S6**) à la place du groupement naphtalènebisimide de **S3** a permis d'accroître significativement le pouvoir réducteur du colorant (abaissé de 0,2 V) tout en gardant l'effet de séparation de charges lié au transfert d'électron vers l'accepteur (toutefois moins efficace qu'avec **S3**).

Cette approche pourrait conforter l'utilisation de tels systèmes, totalement organiques, pour la photoproduction d'hydrogène car le pouvoir réducteur est significatif et la durée de vie de l'état à charges séparées devrait l'être également (compatibilité avec **E2**). Cette application nécessite à la fois une longue durée de vie de l'état à charges séparées mais aussi un potentiel de réduction important.^[147] Des catalyseurs à base de complexes de cobalt souvent employés comme catalyseur en réduction possèdent des potentiels catalytiques situés entre -0,9 et -1,0 V/ECS^[148]

Ce colorant ouvre également la voie à une application dérivée des p-DSSC classiques. Le remplacement de l'électrolyte liquide par une phase solide représente un enjeu important pour la stabilité et donc le développement des cellules solaires à colorant. Les accepteurs électroniques les plus utilisés actuellement dans cette optique sont dérivés du fullerène (le PCBM particulièrement) dont le potentiel de réduction est de l'ordre de -0,65 V/ECS. Encore une fois, une longue durée de vie de l'état à charges séparées est préférable pour faciliter l'extraction des électrons. La réduction iso-énergétique entre le composé **S3** et le PCBM ($E_{red} = -0,65 \text{ V/ECS}$ ^[149]) est possible mais pas favorable alors que l'emploi de **S6** possédant l'accepteur Pyro rend cette même réaction exergonique ($\Delta G_{reg} = -0,2 \text{ V}$) et donc plus susceptible d'avoir lieu (Figure 64). Des études sont actuellement en cours avec le Dr Johann Bouclé du laboratoire XLIM à Limoges afin de réaliser de tels dispositifs.

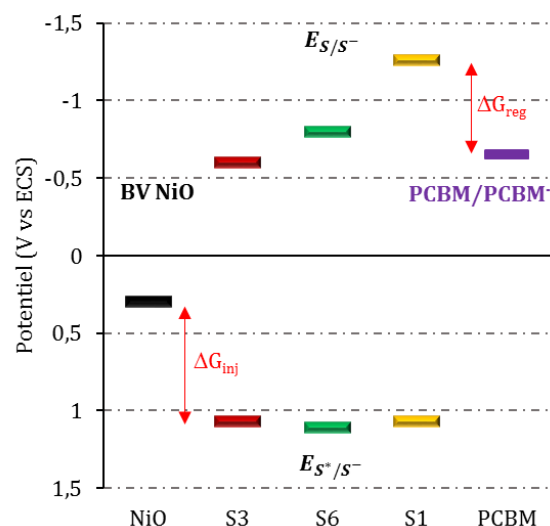


Figure 64 : Diagramme de potentiels des sensibilisateurs S3 et S6 par rapport à la bande de valence de NiO et du potentiel de réduction du PCBM, accepteur électronique.

Les premiers résultats montrent que les sensibilisateurs **S1** et **S6** sont prometteurs pour cette application. En effet, des densités de courant de court-circuit supérieures à $0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ ont pu être mesurées avec ces deux colorants (dix fois supérieures à celles reportées dans la publication de Zhang *et al.*^[108] utilisant le **P1**) même si les V_{oc} n'atteignent que 220 mV (pour **S6**). De plus, l'impact positif du groupe Pyro (sur **S6**) a pu être montré, permettant une plus grande efficacité de séparation de charges que **S1** (NiO^+-S^-).

E. Conclusions du chapitre et perspectives

La synthèse de six nouveaux sensibilisateurs dicétopyrrolopyrrole (DPP) pour les p-DSSC a été présentée au cours de ce chapitre. Les quatre premiers visent à étudier l'influence d'un groupe électrodonneur proche des fonctions d'ancrage sur les performances photovoltaïques. Ces molécules ont été caractérisées par des méthodes spectroscopiques, électrochimiques et modélisées par des calculs TD-DFT. Ceci a permis de confirmer la compatibilité de ces colorants avec la sensibilisation de NiO. Elles ont ensuite été intégrées en cellule afin de mesurer leurs performances photovoltaïques. L'influence du groupe électrodonneur a pu être mise en évidence bien que la longueur de l'espaceur entre ce groupe et le chromophore joue un rôle mineur. D'autre part, l'effet d'un groupement accepteur (NBI) se révèle décisif pour l'amélioration des performances. De plus, une étude par spectroscopie d'absorption transitoire en solution et sur film de NiO a pu être réalisée par le Pr. Leif Hammarström de l'Université d'Uppsala. Cette étude a donné des informations cinétiques précises sur les processus d'injection, de séparation de charge, de recombinaison et de régénération. L'étape d'injection est toujours réalisée dans un temps n'excédant pas 10 ps. La séparation de charge en présence d'un accepteur NBI a lieu avec une constante de temps du même ordre de grandeur. Dans le cas des sensibilisateurs simples bromés, les recombinaisons sont rapides (100 ps) tandis qu'elles sont très lentes lorsqu'il y a un accepteur NBI (à l'échelle de la μ s). Elle nous a également permis de mettre en valeur la plus longue durée de vie d'état à charges séparées jamais mesurée sur une p-DSSC.

Les colorants **S5** et **S6** ont été conçus à partir du sensibilisateur le plus performant de la première série (**S3**) et différent de celle-ci par la nature de l'accepteur. La synthèse d'un colorant possédant un accepteur encombré a permis de mettre en lumière l'effet passivant de celui-ci et de jalonner la voie pour l'utilisation de complexes de cobalt moins encombrés. Les résultats obtenus ne sont pas complètement satisfaisants mais néanmoins prometteurs. La synthèse d'un sensibilisateur très encombré ou l'emploi d'un co-adsorbant efficace pourraient effectivement résoudre les difficultés rencontrées.

Enfin, l'utilisation de groupes électroaccepteurs non conjugués possédant un potentiel de réduction plus négatif a été explorée au travers de l'exemple du pyromellitique imide. Bien que la séparation de charge soit moins efficace qu'avec le NBI, le colorant **S6** permet d'ouvrir la voie aux p-DSSC solides qui sont actuellement extrêmement peu développées.

Au-delà des recombinaisons de charges liées aux propriétés intrinsèques du NiO, l'une des fragilités de ces sensibilisateurs réside dans leur faible capacité à absorber la lumière sur une large gamme de longueur d'onde. Ceci limite *a fortiori* les performances qu'ils sont capables de fournir. L'extension de la plage d'absorption de ces colorants pourrait donc représenter une avancée importante. Cette direction sera explorée dans le Chapitre III de ce manuscrit.

Chapitre III :

Développement de colorants organiques

dicétopyrrolopyrrole de 3^{ème} génération :

DPP thiényle

A. Introduction

Les sensibilisateurs de la famille de molécules dicétopyrrolopyrroles (DPP), développés dans le Chapitre II offrent des performances photovoltaïques prometteuses. Cependant, malgré leur capacité à induire une séparation de charges d'une longue durée de vie (pour les sensibilisateurs dyades), leur principal point faible résulte de leur trop faible capacité à collecter la lumière solaire.

En effet, il faut prendre en compte que les films de NiO sont souvent fins (de 1 à 3 μm). Dans le but d'avoir un film intensément coloré, il est nécessaire de recourir à des colorants possédant un fort coefficient d'extinction molaire. Les colorants DPP (phényle) possèdent un coefficient d'extinction molaire (ϵ) déjà intéressant voisin de 20000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ mais il est nécessaire d'atteindre de plus hautes valeurs. Le **P1** possède par exemple un ϵ de l'ordre de 60000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'autre possibilité pour accroître les propriétés d'absorption du sensibilisateur consiste à étendre la gamme de longueur d'onde sur laquelle le sensibilisateur est efficace (notamment au-delà de 500 nm).

Il est bien décrit dans la littérature que le simple remplacement des groupes aromatiques phényle du précurseur DPP utilisé dans le Chapitre II par des groupes thiényle permet de décaler de manière très significative (de l'ordre de 100 nm) la bande d'absorption principale ($\pi-\pi^*$) du cœur chromophorique DPP (Figure 65).^[113] Cet effet bathochrome s'accompagne d'une hausse du coefficient d'extinction molaire (de 15000-20000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le DPP-phényle à 25000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le DPP-thiényle). Ces observations s'expliquent par deux effets : le caractère donneur du thiényle par rapport au phényle et l'encombrement stérique moindre du thiényle induisant une meilleure conjugaison avec le cœur DPP.^[113]

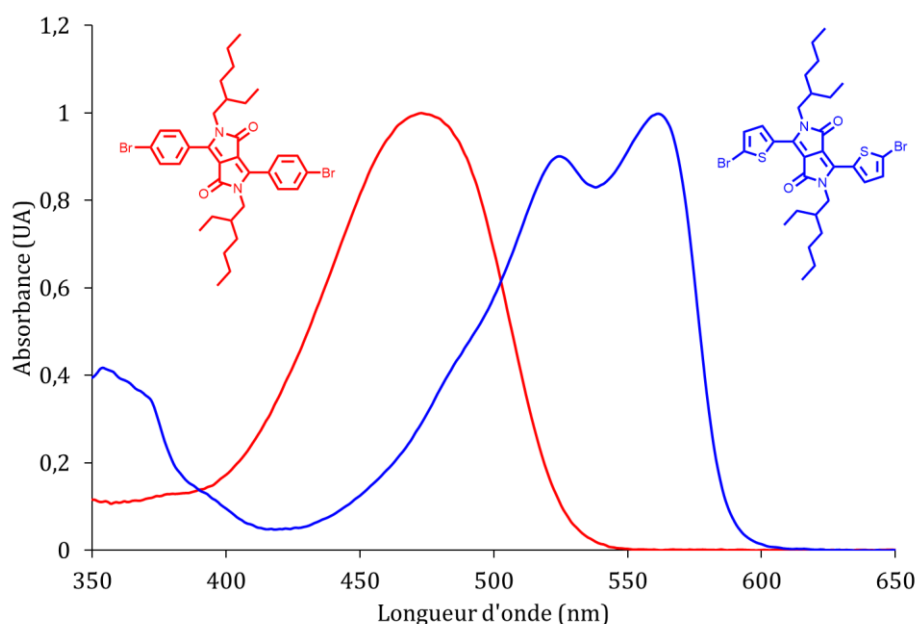


Figure 65 : Spectres d'absorption normalisés du DPP Phényle (rouge) et du DPP Thiényle (bleu) enregistrés dans le dichlorométhane.

Il apparaît ainsi intéressant de développer une famille de molécules fondée sur ce motif (DPP-thiényne) et de comparer leurs propriétés avec les molécules développées dans le Chapitre II.

B. Nouvelles molécules développées

1 - Présentation du projet : molécules cibles

Dans le but de développer une nouvelle famille de sensibilisateurs fondés sur le motif DPP-thiényne, quatre cibles moléculaires ont été considérées variant par la nature du groupe d'ancrage et par la présence ou non d'un accepteur NBI (Figure 66).

Les cibles moléculaires présentées dans le Chapitre II ayant permis d'accroître de manière significative les performances photovoltaïques en comparaison des molécules développées initialement, nous avons souhaité étudier des structures employant le même groupe triphénylamine (en dépit des faibles propriétés électrodonneuses) ou la fonction d'ancrage thiophène-acide carboxylique. L'introduction du groupe NBI s'étant révélée très intéressante pour l'augmentation de la durée de vie de l'état à charges séparées entre le sensibilisateur et le NiO, son utilisation a été reconduite pour ce projet.

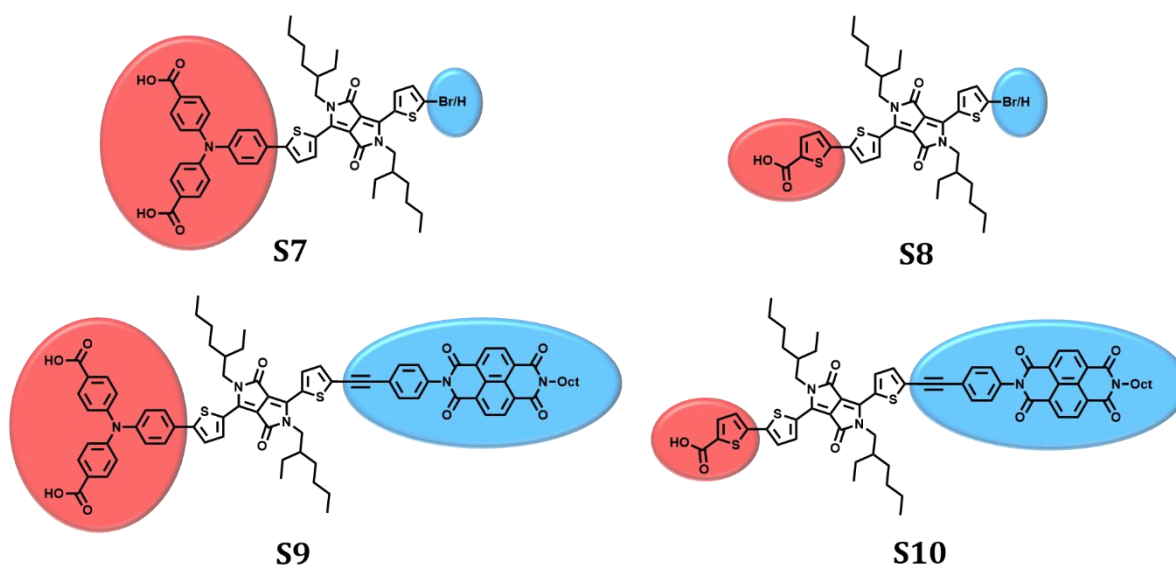


Figure 66 : Structure des sensibilisateurs cibles S7, S8, S9 et S10.

2 - Synthèse des composés cibles

a. Le DPP thiényle

L'accès à cette nouvelle famille de sensibilisateurs requiert la synthèse du DPP-thiényle **III-2** (Schéma 18). Ce motif est obtenu par une méthode similaire à celle utilisée pour le DPP-phényle (cf Chapitre II) et parfaitement décrite dans la littérature.^[150] En effet, il suffit de remplacer le bromobenzonitrile par le thiophénecarbonitrile pour obtenir l'intermédiaire **III-1** avec un rendement de 70% (Schéma 18). Il faut noter que la base utilisée peut être du tertbutoxyde de potassium ; ce qui simplifie la mise en œuvre de la réaction car évite l'utilisation du sodium. Le pigment **III-1** est très peu soluble dans les solvants organiques courants en raison de liaisons hydrogène intermoléculaires. Ainsi, l'intermédiaire **III-2** a été fonctionnalisé sur les atomes d'azote par des chaînes ramifiées éthylhexyle. Le synthon DPP-thiényle bisalkylé **III-2** a ainsi pu être obtenu avec un rendement de 23% (Schéma 18). Cette synthèse peut aisément être réalisée à l'échelle de plusieurs grammes.

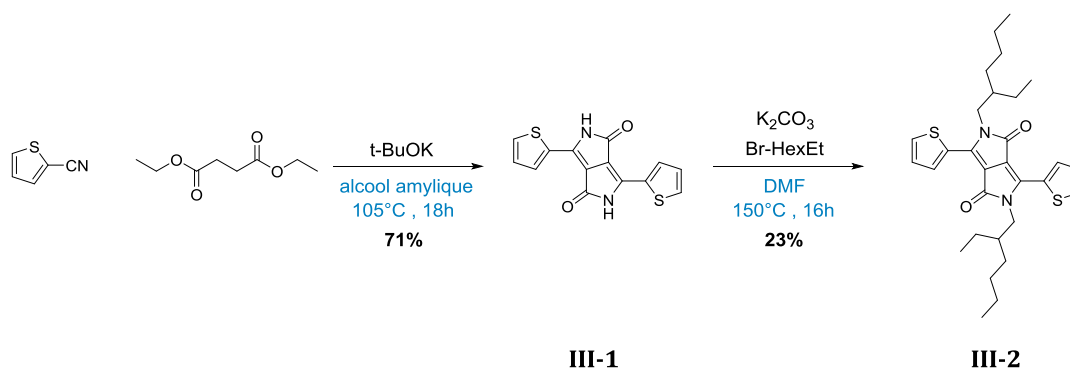


Schéma 18 : Préparation du DPP-thiényle bisalkylé **III-2**.

Les sensibilisateurs cibles sont proches de ceux développés dans le Chapitre II. Nous avons donc choisi de suivre une voie de synthèse similaire et de réaliser la bromation de l'intermédiaire **III-2**. Cette

réaction peut être accomplie grâce à l'emploi du NBS en excès (> 2 équivalents). Malgré un temps de réaction long, le produit désiré est obtenu avec un rendement de 70% après purification sur gel de silice comme couramment décrit dans la littérature (Schéma 19).^[151]

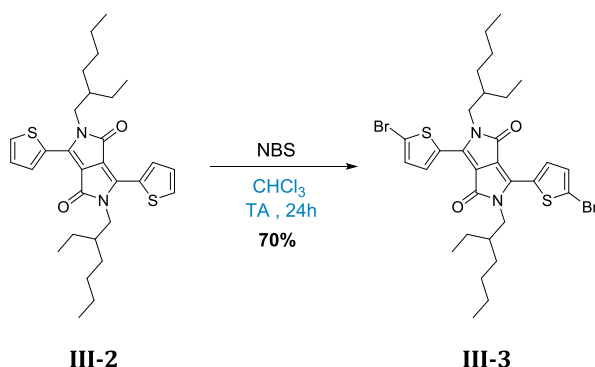


Schéma 19 : Préparation du DPP-Th Br₂ III-3.

b. Synthèse des sensibilisateurs S7 et S8

Nous avons suivi la même stratégie que celle développée dans le Chapitre II. Une réaction de Suzuki faisant intervenir la triphénylamine borylée **II-6** et le DPP **III-6** a donc été mise en œuvre (Schéma 20). L'excès de DPP **III-6** permet de favoriser la formation du produit issu du monocouplage. Néanmoins, les analyses RMN et CCM révèlent la présence d'au moins deux produits très similaires et inséparables (produit de déhalogénéation supposé). Alors dans l'incapacité d'obtenir un produit pur, nous nous sommes dirigés vers une autre voie de synthèse.

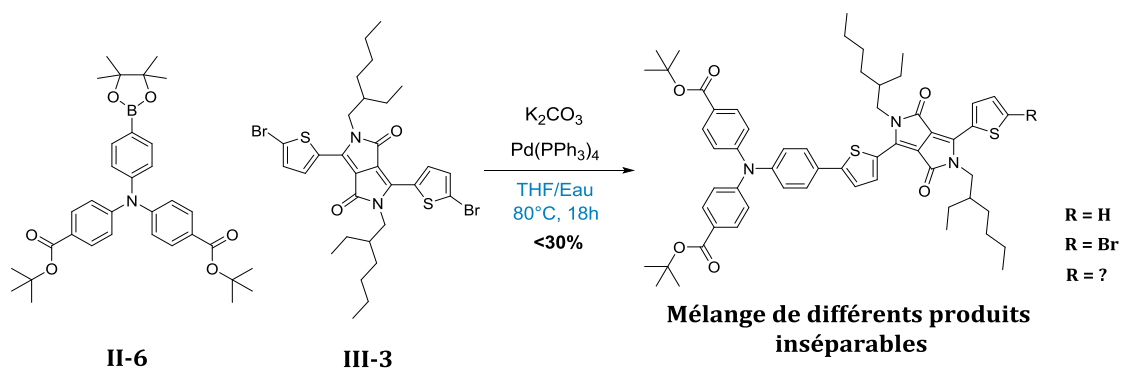


Schéma 20 : Voie de synthèse classique par réaction de Suzuki.

Les travaux de Liu *et al.* ont démontré la possibilité de réaliser des réactions de couplage par activation de liaison C-H sur des dicétopyrrolopyrroles.^[152] De plus, Gorelsky *et al.* ont contribué à l'élucidation du mécanisme mis en jeu et proposé des conditions de réaction optimisées.^[153] Après une première étape classique d'addition oxydante avec un dérivé halogéné, un groupe aromatique non fonctionnalisé (ici un thiophène) peut réagir avec le centre catalytique par un processus concerté de métallation/déprotonation (CMD, Schéma 21) grâce à la présence d'ion pivalate assistant cette étape. La

reprotonation en acide pivalique permet d'aboutir à un intermédiaire palladié porteur de deux groupes aromatiques. Une étape d'élimination réductrice permet ensuite de libérer le produit désiré. Gorelsky *et al.* proposent également une approche permettant d'anticiper la sélectivité de cette réaction. Ainsi, il apparaît que la liaison C-H en α d'un thiophène est très réactive pour ce processus possédant une énergie d'activation ($\approx 24 \text{ kcal.mol}^{-1}$) inférieure de 10 kcal.mol^{-1} à celle de la liaison C-H du benzène (34 kcal.mol^{-1}) par exemple. Ce résultat permet d'anticiper une très bonne sélectivité sur les positions α des thiophènes du DPP **III-2**.

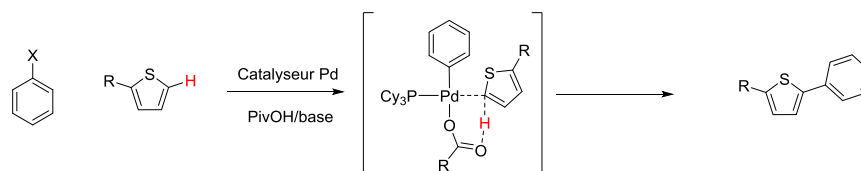


Schéma 21 : Hypothèse de mécanisme de C-H Activation : Processus CMD (Concerted Metalation-Deprotonation).

Forts de ces informations, nous avons pu réutiliser les conditions décrites par Gorelski *et al.* et les avons adaptées à notre situation en employant la triphénylamine **II-5** et le DPP **III-2** (2 eq). Cette réaction nécessite l'utilisation de DMA fraîchement distillée et l'emploi d'un précatalyseur (commercial) préparé selon la méthode décrite par Kinzel *et al.* (structure Schéma 22).^[154] De plus, il faut noter qu'une température minimum de 120°C est nécessaire pour le bon déroulement de la réaction. En effet, il faut franchir la barrière d'activation due à la faible réactivité d'une liaison C-H (en comparaison d'une liaison C-B par exemple pour un couplage de Suzuki). La réaction conduit à la formation du produit de monocouplage majoritairement (63%, Schéma 22) mais un composé bleu, correspondant au composé symétrique, a également pu être mis en évidence. Après hydrolyse des esters tertbutylcarboxylate, le sensibilisateur **S7** a pu être isolé à l'issu d'une colonne chromatographique avec un rendement de 58%.

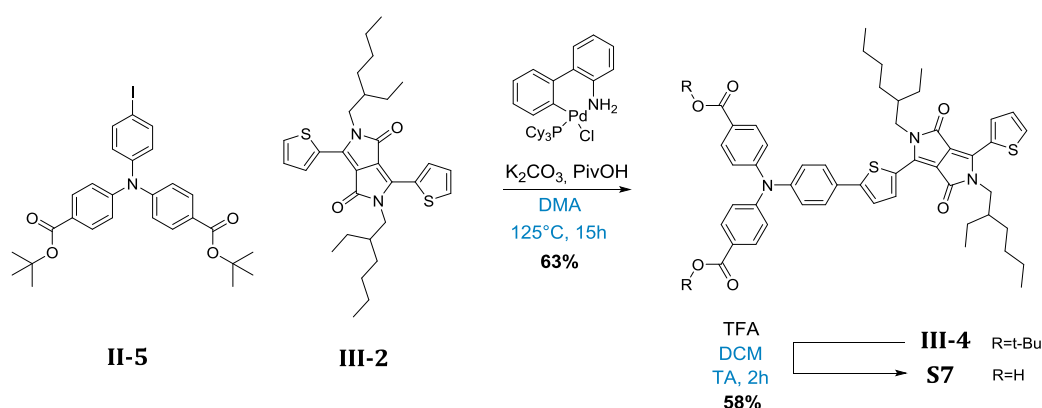


Schéma 22 : Synthèse du sensibilisateur **S7 par activation de liaison C-H suivie d'une déprotection en milieu acide.**

Afin de réaliser la même réaction pour l'obtention du sensibilisateur **S8**, il a été nécessaire de préparer le précurseur thiophène **III-5** (Schéma 23). La séquence réactionnelle repose sur l'activation par un chlorure d'acyle du 2-bromothiophène-5-carboxylate puis son estérification sous forme d'un ester tertbutylique dans le but de permettre la déprotection en milieu acide (TFA) en fin de synthèse.

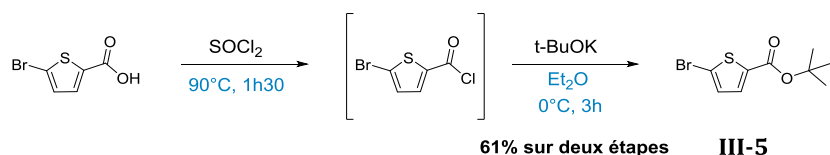


Schéma 23 : Préparation de l'intermédiaire thiophène III-5.

En transposant les mêmes conditions que celles détaillées précédemment pour la synthèse de l'intermédiaire **III-4** (Schéma 22), il est possible de faire réagir les composés **III-5** et **III-2** pour former le précurseur **III-6** avec un rendement de 38% (Schéma 24). Le faible rendement peut s'expliquer par la formation du produit de bis couplage en quantité importante malgré l'excès du DPP **III-2**. Le sensibilisateur **S8** est obtenu de manière classique par déprotection de l'acide carboxylique en milieu acide (TFA).

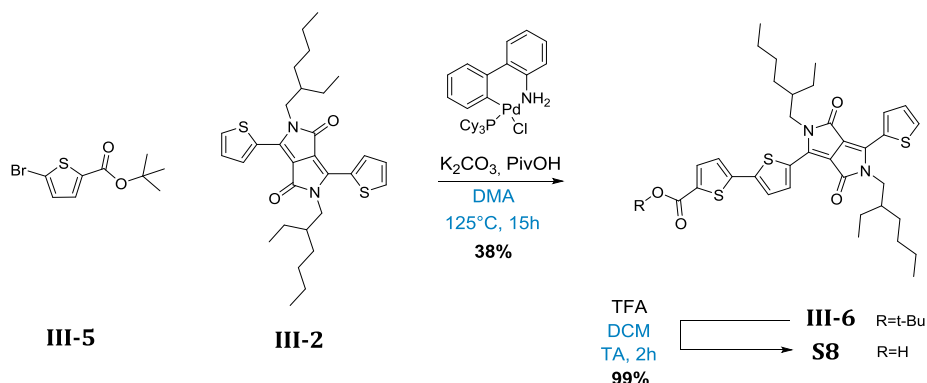


Schéma 24 : Synthèse du sensibilisateur S8 par activation de liaison C-H suivie d'une déprotection en milieu acide.

c. Synthèse des dyades S9 et S10

Afin d'obtenir les sensibilisateurs dyades dérivés des deux premiers sensibilisateurs **S7** et **S8**, nous nous sommes dirigés vers une réaction de Sonogashira suivant une stratégie similaire à celle développée dans le Chapitre II. Il a donc été nécessaire d'activer la position α du groupe aromatique thiophène libre par halogénéation. L'emploi du NBS dans des conditions classiques permet de réaliser cette réaction sur l'intermédiaire **III-4** (Schéma 25).

L'étape suivante pour l'obtention du précurseur consiste donc à réaliser une réaction de Sonogashira employant du $\text{Pd(PPh}_3)_4$ et du CuI en présence de triéthylamine entre l'intermédiaire **III-7** et le dérivé NBI **II-15** dont la synthèse a déjà été présentée au Chapitre II (Schéma 25). La déprotection en milieu acide (TFA) des acides carboxyliques suivie d'une précipitation du composé souhaité permet d'isoler le sensibilisateur **S9**.

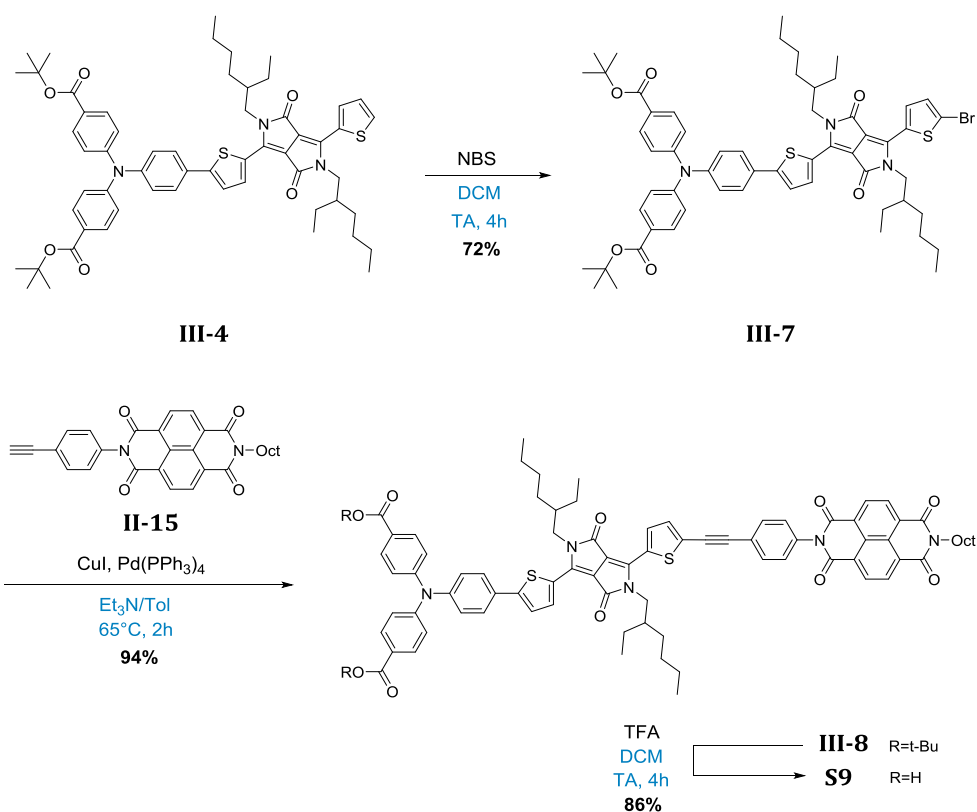


Schéma 25 : Synthèse du sensibilisateur S9 par réaction de Sonogashira suivie d'une déprotection en milieu acide.

La même stratégie de synthèse appliquée à l'intermédiaire **III-6** conduit au sensibilisateur **S10** avec un rendement global de 72% après bromation par du NBS de **III-6**, réaction de Sonogashira et déprotection de l'acide carboxylique (Schéma 26).

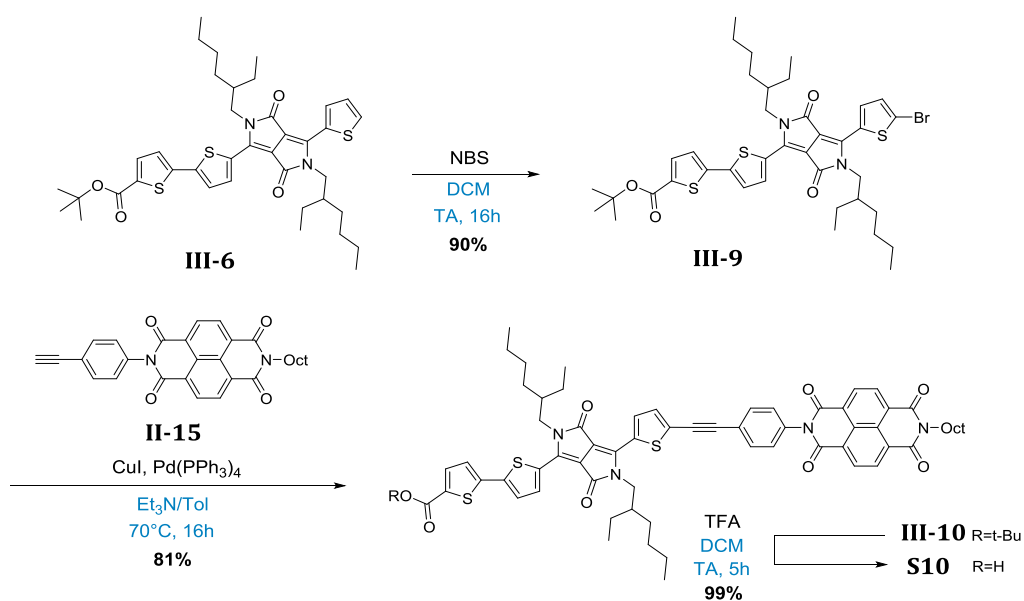


Schéma 26 : Synthèse du sensibilisateur S10.

3 - Caractérisation par spectroscopie d'absorption et d'émission

Afin de mieux comprendre et confronter les propriétés de ces nouveaux sensibilisateurs à la série précédente, une étude des propriétés d'absorption et d'émission a été réalisée sur les sensibilisateurs **S7**, **S8**, **S9** et **S10**.

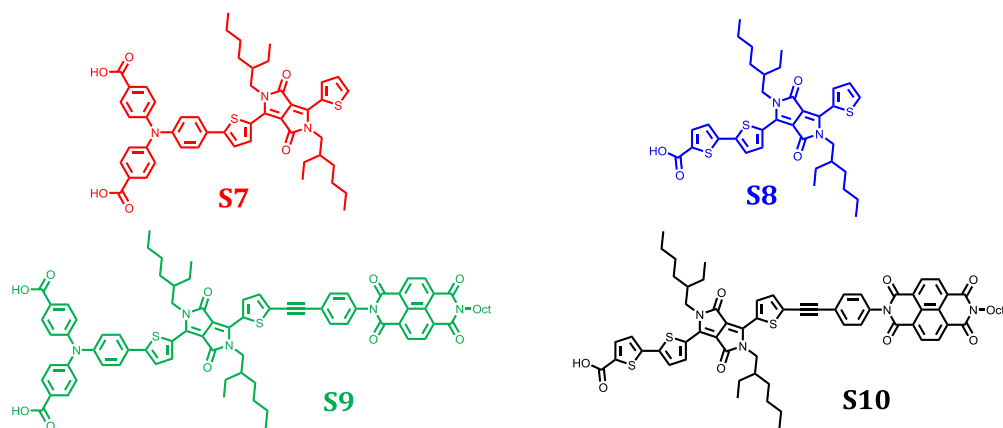


Figure 67 : Structure des sensibilisateurs **S7**, **S8**, **S9** et **S10**.

Les spectres d'absorption et d'émission des molécules étudiées ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 68 et Figure 69) et leurs propriétés spectroscopiques ont pu être déterminées (Tableau 15).

Tableau 15 : Données spectroscopiques de **S7**, **S8**, **S9** et **S10** enregistrées dans le dichlorométhane à TA.

Colorants	λ_{abs} (ϵ) [nm / $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{inter}}^{\text{b}}$ [nm]	E_{0-0}^{c} [eV]
S7	576 (27400) 555 (26700) 350 (29900)	618	601	2,06
S8	556 (30300) 381 (19800)	626	607	2,04
S9	613 (45200) 582 (42300) 380 (58600) 359 (76300)	648	634	1,96
S10	614 (37000) 581 (37100) 380 (44700) 360 (47400)	649	636	1,95

a) longueur d'onde d'excitation correspondante au λ_{max} d'absorption du DPP b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission c) Calculé selon l'équation $E_{0-0} = 1240 / \lambda_{\text{inter}}$.

Les spectres d'absorption UV-Visible en solution de **S7** et **S8** sont comparables à ceux déjà reportés dans la littérature pour des composés similaires.^[152,155] Ils sont dominés par une bande d'absorption structurée intense (ϵ entre 26000 et 30000 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) présentant des maxima entre 560 et 580 nm. La

stratégie développée à travers ces nouvelles molécules est donc fructueuse car elle a permis un accroissement des propriétés d'absorption à la fois en termes d'intensité et de gamme de longueur d'onde d'absorption couverte, par rapport aux molécules développées dans le Chapitre II. Là encore, l'introduction d'un groupe électrodonneur triphénylamine ne modifie pas le spectre d'absorption car aucun décalage n'est observé. De plus, il est possible de constater une bande intense entre 350 et 400 nm pour les deux colorants due à la triphénylamine et/ou à la présence des groupes thiophène.

Ces deux sensibilisateurs (**S7** et **S8**) sont fluorescents et émettent à une longueur d'onde maximale voisine de 620 nm. Le niveau d'énergie de l'état excité peut être calculé et est similaire pour les deux colorants, voisin de 2,05 eV.

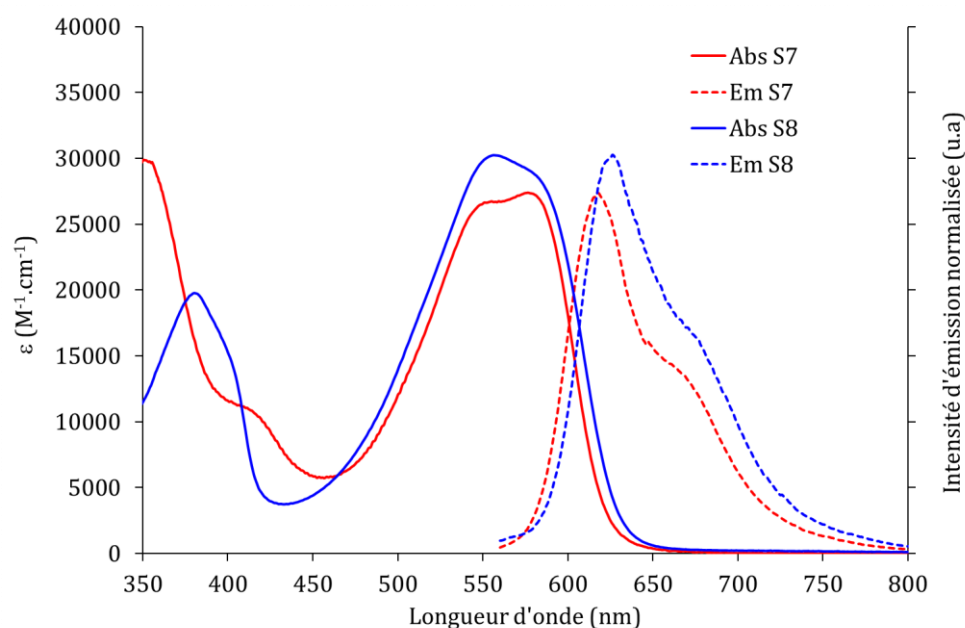


Figure 68 : Spectres d'absorption (trait plein) et spectres d'émission normalisés (tirets) de S7 (rouge) et S8 (bleu) enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

Les spectres d'absorption des sensibilisateurs dyades **S9** et **S10** se différencient de ceux de **S7** et **S8** par l'apparition de deux bandes présentant une structure vibrationnelle à 360 et 380 nm, caractéristiques du motif NBI (Figure 69). L'intensité de ces bandes est supérieure pour **S9** en raison de la superposition avec la bande d'absorption déjà visible pour **S7** entre 350 et 400 nm. De plus, il est possible de remarquer un décalage bathochrome de la bande d'absorption liée à la transition $\pi-\pi^*$ du DPP. En effet, les longueurs d'onde d'absorption maximales relevées sont supérieures de 25 à 30 nm à celles du sensibilisateur correspondant **S7** ou **S8**. L'intensité de cette même transition augmente significativement (en comparaison de **S7** et **S8**). Ces différences, déjà observées dans le Chapitre II, sont attribuées à l'extension du système π -conjugué liée à l'introduction du motif NBI (sur le phényléthynyle). Ceci permet d'obtenir deux sensibilisateurs présentant une coloration bleue intense et représente donc une réelle valeur ajoutée pour leur utilisation comme colorant en p-DSSC. En effet, l'élaboration d'une cellule tandem efficace nécessite l'utilisation de colorants complémentaires (en termes d'absorption) et les colorants absorbant à des longueurs d'onde élevées ne sont pas courants dans la littérature pour les p-DSSC. Le spectre d'absorption

de **S3** (Figure 69) permet de constater l'effet très significatif de l'emploi du motif DPP thiényle sur les propriétés d'absorption (décalage de la bande et intensité) des sensibilisateurs **S9** et **S10**.

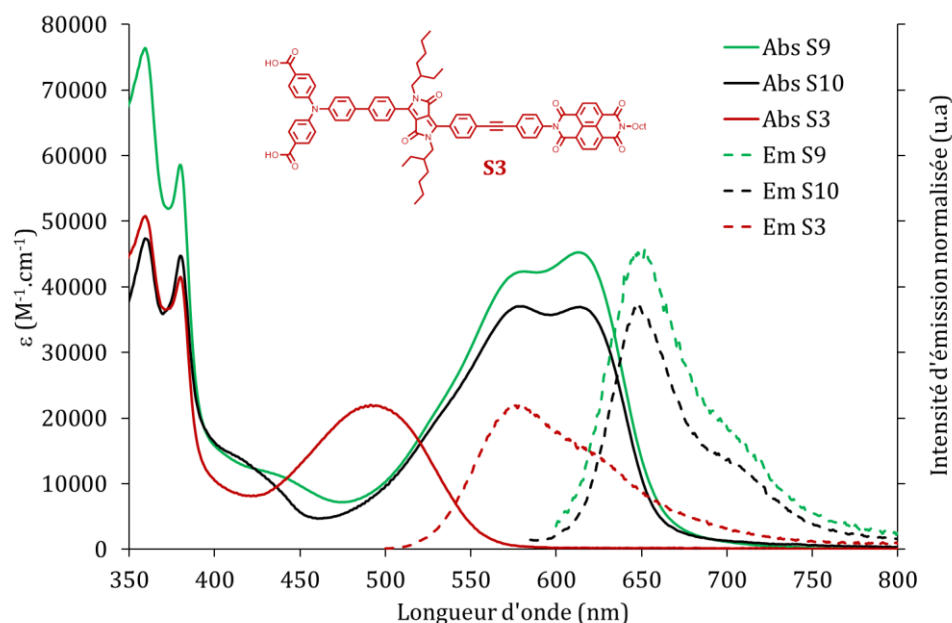


Figure 69 : Spectres d'absorption (trait plein) et spectres d'émission normalisés (tirets) de S9 (vert), S10 (noir) et S3 (rouge) enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

L'existence d'un nœud orbitalaire (atome d'azote) entre le motif DPP et le NBI conduit à découpler complètement les orbitales HOMO et LUMO (localisées respectivement sur le DPP et le NBI).^[91] Une diminution de l'intensité de fluorescence est mise en évidence pour la molécule **S10** par rapport à **S8** dans la Figure 70, et résulte très certainement d'un processus de transfert d'électron photo-induit du DPP vers le NBI. Le même phénomène a pu être observé par comparaison des spectres de fluorescence de **S7** et **S9**.

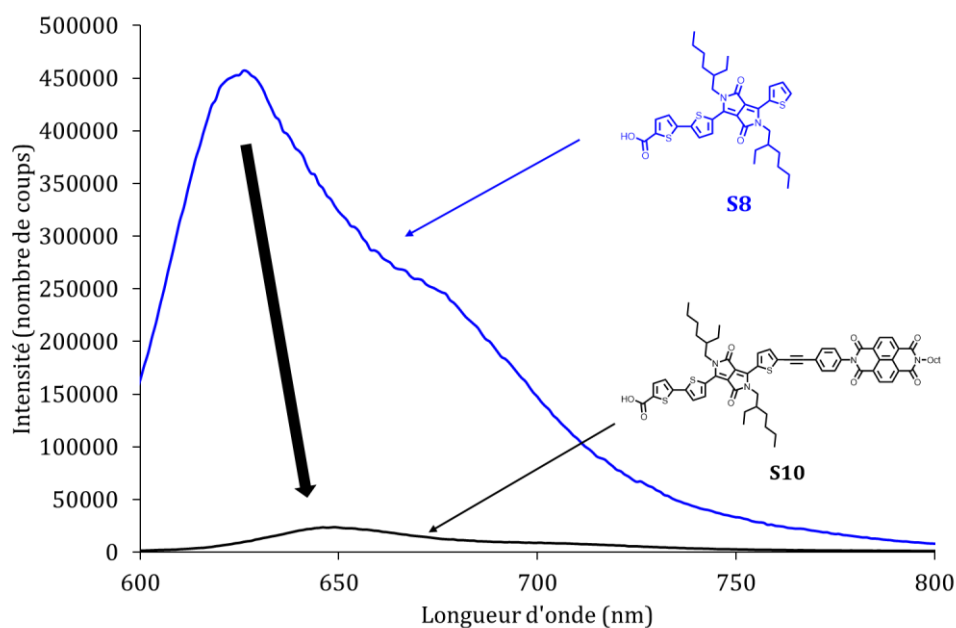


Figure 70 : Spectres d'émission de S8 (bleu) et S10 (noir) pour des solutions isoabsorbantes à une DO de 0,10 à λ_{max} et excitées à cette même longueur d'onde.

4 - Electrochimie

Le comportement électrochimique des sensibilisateurs présentés ci-dessus **S7**, **S8**, **S9** et **S10** a été évalué par voltampérométrie cyclique, voltammétrie différentielle pulsée et voltammétrie à vague carrée dans les conditions suivantes :

- Electrode de référence : Electrode au calomel saturée (ECS)
- Electrode de travail : Electrode de carbone vitreux
- Contre-électrode : Fil d'inox
- Electrolyte support : Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium à 0,1 M dans un mélange [95/5] dichlorométhane/diméthylformamide en raison de la faible solubilité des sensibilisateurs sous forme acide dans le dichlorométhane pur.

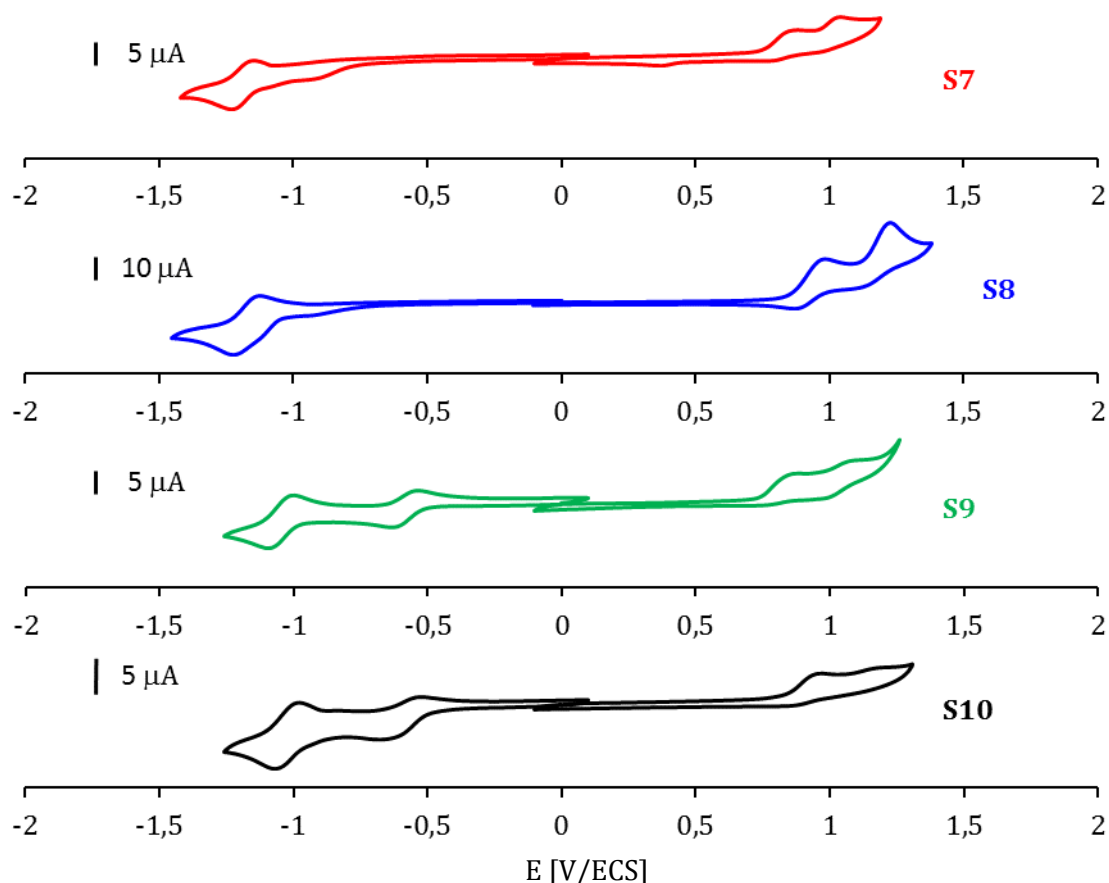


Figure 71 : Voltampérogrammes cycliques des sensibilisateurs S7 (rouge), S8 (bleu), S9 (vert) et S10 (noir) dans une solution de TBAPF₆ (0,1 M) dans un mélange DCM /DMF (95 /5) à température ambiante. Les potentiels sont référencés par rapport à l'ECS.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus pour **S7**, **S8**, **S9** et **S10** sont présentés dans la Figure 71 et les potentiels d'oxydoréduction sont regroupés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Données électrochimiques de S7, S8, S9 et S10 par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS).

Colorants	$E_{1/2}$ (DPP ⁺ /DPP) [V]	$E_{1/2}$ (DPP/DPP ⁻) [V]	$E_{1/2}$ (NBI/NBI ⁻) [V]	E (DPP ⁺ /DPP ⁻) ^a [V]
	/ ΔE [mV]	/ ΔE [mV]	/ ΔE [mV]	
S7	0,86 (100)	-1,22 (80)	-	0,84
S8	0,91 (110)	-1,18 (80)	-	0,86
S9	0,88 ^b	-1,06 (110) ^c	-0,58 (120)	0,90
S10	0,95 ^b	-1,03 (120) ^c	-0,59 (140)	0,92

a) Calculé selon l'équation : $E(\text{DPP}^+/\text{DPP}^-) = E_{1/2}(\text{DPP}/\text{DPP}^-) + E_{0-0}$. b) Potentiel de pic, processus non réversible. c) Potentiel estimé car superposition à la deuxième vague de réduction du NBI.

Les sensibilisateurs **S7** et **S8** présentent une vague de réduction réversible attribuée à la première réduction du DPP (DPP/DPP⁻) et deux vagues d'oxydation pseudo réversibles attribuées aux deux oxydations successives du DPP (DPP⁺/DPP et DPP²⁺/DPP⁺).^[150] La vague d'oxydation de la triphénylamine

pour **S7** se superpose probablement à l'une des deux vagues d'oxydation du DPP et n'est donc pas identifiable. Au regard des voltamogrammes cycliques de **S7** et **S8**, le comportement électrochimique de ces deux sensibilisateurs est similaire, mais le groupe triphénylamine induit une légère baisse des potentiels de réduction et d'oxydation de **S7** par rapport à ceux enregistrés pour **S8** (≈ 50 mV). La même observation a été faite pour **S9** et **S10**. Pour ces deux sensibilisateurs, une vague de réduction supplémentaire (vers $-0,6$ V/ECS) est observée et est attribuée à la première réduction du groupe NBI (NBI/NBI^-). Il est probable que la deuxième vague de réduction du NBI ($\text{NBI}^{2-}/\text{NBI}^-$) habituellement observée vers $-1,0$ V/ECS (cf Chapitre II) se superpose à la vague de réduction du DPP. Il est intéressant de constater que pour **S9** et **S10**, le potentiel de réduction du DPP est sensiblement moins cathodique que celui des sensibilisateurs **S7** et **S8** respectivement. Cela indique la stabilisation de l'orbitale LUMO+1 (cf calculs quantiques) ce qui conduit à une diminution du gap optique, conformément à ce qui a pu être observé dans les spectres d'absorption UV-Visible à cause de l'extension de conjugaison sur le motif phényléthynyle adjacent.

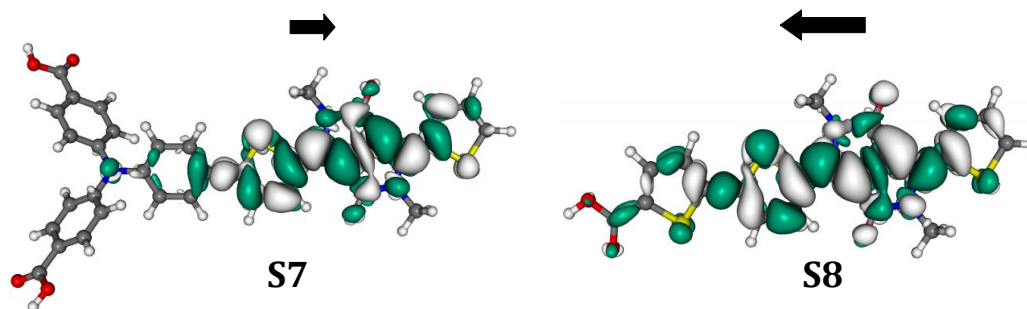
5 - Calculs quantiques

Les colorants synthétisés ont été étudiés par le Professeur Denis Jacquemin et le Docteur Arnaud Fihey (Laboratoire CEISAM, Université de Nantes) par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les propriétés de l'état fondamental et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) pour les propriétés de l'état excité (Tableau 17).

Tableau 17 : Longueurs d'onde des transitions et forces d'oscillateur associées λ_{max} (f), énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (H et L), moments dipolaires à l'état fondamental (μ_0), distances de transfert de charges (d_{CT}), charges (q_{CT}) et moments dipolaires à l'état excité (μ_{CT}) calculés par TD-DFT.

Colorants	λ_{max} (nm) (f)	Composition de $S_0 \rightarrow S_1$	H (eV)	L (eV)	μ_0 (D)	d_{CT} (Å)	q_{CT} (e)	μ_{CT} (D)
S7	527 (1,23) 363 (0,49)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (94%)	-6,44	-2,04	3,19	0,49	0,35	2,86
S8	538 (1,21) 362 (0,28)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (96%)	-6,54	-2,22	3,57	1,25	0,36	5,11
S9	564 (1,88) 351 (1,27)	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (93%)	-6,40	-2,64	2,97	1,13	0,38	2,79
S10	574 (1,74) 348 (1,30)	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (95%)	-6,48	-2,64	3,53	0,57	0,37	4,22

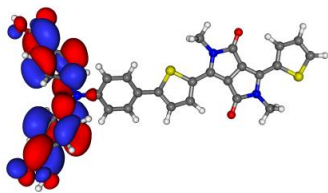
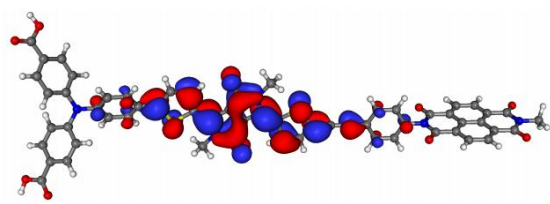
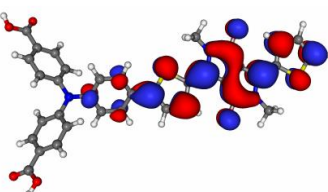
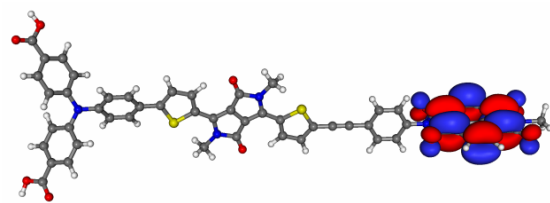
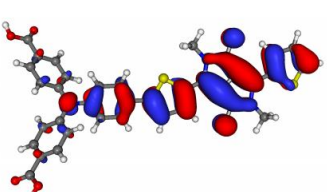
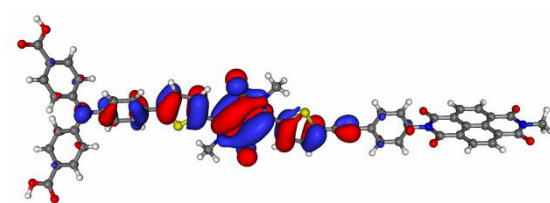
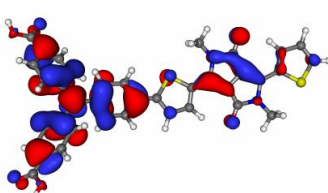
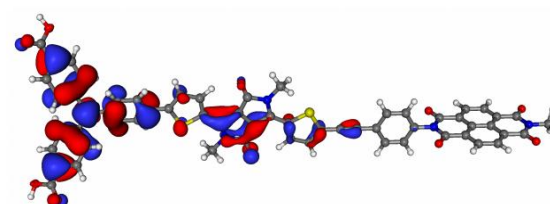
Conformément aux spectres d'absorption expérimentaux, **S7** et **S8** présentent une bande d'absorption similaire (longueur d'onde et intensité) proche de la valeur expérimentale.



*Figure 72 : Différences de densités électroniques pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ des colorants **S7** (gauche) et **S8** (droite). Les régions vertes (blanches) correspondent à une diminution (augmentation) de la densité électronique suite à l'absorption d'un photon. Les flèches indiquent le sens de transfert de charge.*

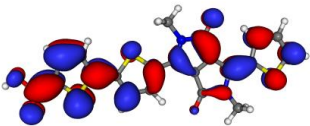
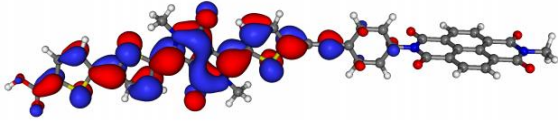
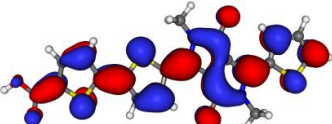
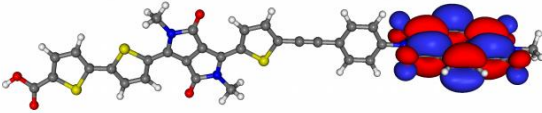
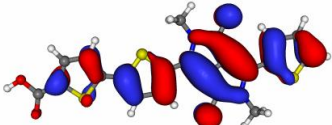
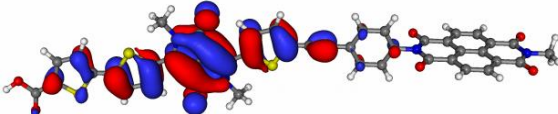
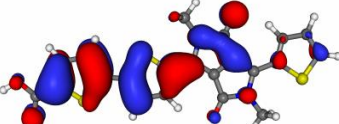
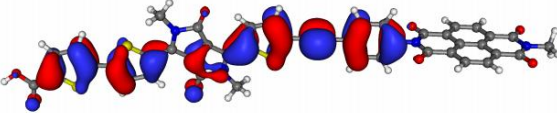
Cependant, l'examen de l'état excité lié à cette bande d'absorption révèle des différences visibles sur le transfert de charges et les différences de densités électroniques liées aux transitions (Figure 72). Pour **S7** et **S8**, la transition est essentiellement localisée sur le cœur DPP et les deux cycles thiényle accolés, et le transfert de charge résultant est très modeste. Pour **S8**, il est important de constater que le transfert électronique lors de la transition s'effectue vers la fonction d'ancrage acide carboxylique, ce qui contribue à rapprocher la densité électronique à proximité du semi-conducteur et va à l'encontre de l'effet souhaité. Dans le cas de **S7**, bien que la séparation de charges soit très modeste (0,49 Å), elle est dirigée vers le cœur chromophorique et conduit donc à éloigner la densité de charge du NiO. Cette observation pourrait induire une différence importante des propriétés photovoltaïques. L'orbitale HOMO de **S7** est distribuée sur le motif DPP thiényle avec une contribution significative pour la triphénylamine, ce qui est de nature à engendrer un couplage électronique avec la fonction d'onde de la bande de valence du semi-conducteur (Tableau 18). Cette propriété est favorable à l'injection de lacunes depuis le colorant photoexcité.

Tableau 18 : Représentation de la géométrie et de la localisation des orbitales frontières de S7 et S9.

	S7	S9
LUMO+1		
LUMO		
HOMO		
HOMO-1		

Pour les dyades **S9** et **S10**, l'optimisation de la géométrie montre l'orientation perpendiculaire du groupe NBI par rapport au phényle associé (Tableau 18 et Tableau 19). L'atome d'azote du NBI coupe la conjugaison avec le phényle adjacent, ce qui provoque le découplage total entre la partie chromophore DPP et l'accepteur NBI (Tableau 18 et Tableau 19). L'étude théorique permet de confirmer que la LUMO est exclusivement localisée sur le NBI et la transition sur le DPP à 580 nm correspond à la promotion d'un électron sur l'orbitale LUMO+1, elle-même localisée sur le DPP. Les observations faites précédemment concernant le sens du transfert de charge pour **S7** et **S8** restent vraies pour **S9** et **S10**. Cependant, en raison du transfert d'électron attendu depuis le chromophore DPP réduit vers le NBI après l'injection de lacune (DPP-NBI $\rightarrow$ DPP-NBI $^{\cdot-}$), il est probable que l'effet de cette propriété soit mineure pour l'efficacité de la séparation de charges pour **S9** et **S10**.

Tableau 19 : Représentation de la géométrie et de la localisation des orbitales frontières de S8 et S10.

	S8	S10
LUMO+1		
LUMO		
HOMO		
HOMO-1		

C. Mesures photovoltaïques

1 - Calcul des enthalpies libres d'injection et de régénération

Les enthalpies libres d'injection de lacunes électroniques dans la bande de valence de NiO et enthalpies libres de régénération peuvent être calculées grâce aux mesures précédentes et aux équations donnant accès aux valeurs d'enthalpie libre de Gibbs de transfert électronique (cf Chapitre I). Les valeurs calculées sont résumées dans le Tableau 20. Deux types de médiateurs rédox ont été étudiés : le premier est fondé sur le couple triiodure/iodure et le second sur un couple de complexes de cobalt trisbipyridine aux degrés d'oxydation +II et +III.

Les enthalpies libres d'injection sont quasiment identiques pour chaque sensibilisateur. Elles sont néanmoins légèrement plus favorables pour les sensibilisateurs **S9** et **S10** même si ces valeurs sont à considérer avec précaution à cause de l'impossibilité de déterminer précisément le potentiel de réduction lié au DPP sur ces deux sensibilisateurs du fait de la superposition des vagues de réduction. Dans tous les cas, l'injection d'un trou dans l'oxyde de nickel par le sensibilisateur excité apparaît comme un processus thermodynamiquement favorable ($\Delta G_{inj} < -0,50$ eV).

Tableau 20: Enthalpies libres d'injection et de régénération calculées pour un médiateur rédox triiodure/iodure ou fondé sur des complexes de cobalt trisbipyridine (III/II).

Colorants	ΔG_{inj}^a [eV]	$\Delta G_{reg} (I_3^-/I_2^-)^b$ [eV]	ΔG_{reg} (Co ^{III} /Co ^{II}) ^c [eV]
S7	-0,54	-0,90	-1,43
S8	-0,56	-0,86	-1,39
S9	-0,60	-0,26	-0,79
S10	-0,62	-0,27	-0,80

a) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{inj} = E_{BV}(NiO) - E_{Red}(DPP^+/DPP^-)$ avec $E_{BV}(NiO) = 0,30$ V vs ECS.^[10] b) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(I_3^-/I_2^-)$ avec $E(I_3^-/I_2^-) = -0,32$ V.^[137] c) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(Co^{III}/Co^{II})$ avec $E(Co^{III}/Co^{II}) = 0,21$ V.^[102]

Concernant l'étape de régénération des sensibilisateurs réduits, les colorants simples (**S7** et **S8**) offrent une force motrice plus importante que les colorants dyades (**S9** et **S10**) dans le cas des deux couples rédox (triiodure/iodure et Co^{III}/Co^{II}). Dans le cas du couple triiodure/iodure, la force motrice de régénération est de l'ordre de -0,3 eV pour les colorants dyades contre -0,8 eV pour les colorants simples. Cette observation est directement liée au potentiel de réduction moins cathodique du fragment NBI. Toutefois, les forces motrices calculées sont *a priori* suffisantes pour assurer une étape de régénération efficace. Dans le cas du médiateur à base de complexes de cobalt (**E2**), les enthalpies libres de régénération sont dans tous les cas très favorables (-1,4 eV pour les colorants non-dyades, -0,8 eV pour les dyades). Finalement, dans chaque série, les forces motrices calculées sont relativement identiques pour chacun des processus impliqués et pour un même médiateur rédox. Ces observations permettent d'affirmer que les réactions de transfert d'électron au sein de la cellule sont thermodynamiquement favorables, et plus particulièrement en faveur de l'électrolyte à base de complexes de cobalt (Tableau 20). Rappelons cependant que ce dernier possède une cinétique de réduction lente et nécessite une longue durée de vie de l'état à charges séparées (NiO⁺-S⁻).

2 - Optimisation des conditions de sensibilisation

a. Conditions générales et électrolytes

Afin d'obtenir des performances photovoltaïques optimisées, une étude des conditions de chimisorption a été réalisée avec le sensibilisateur **S10**, le plus prometteur après les essais préliminaires. Pour cette étude, nous avons choisi d'étudier l'influence du solvant de la solution dans laquelle est réalisée la chimisorption, le temps d'immersion et la température. Cette étude expérimentale a été réalisée avec des électrodes de NiO préparées selon la Méthode A (détaillée en Partie expérimentale).

Au cours d'essais préliminaires, nous avons constaté qu'un électrolyte de composition proche de celui utilisé par Nattestad *et al.* permettait d'améliorer significativement les performances photovoltaïques avec **S10**.^[20] Nous avons donc continué l'étude en utilisant cet électrolyte **E5** (composition détaillée en Partie expérimentale). Cette observation est essentiellement empirique et ne sera pas rationalisée dans la suite du chapitre.

Au regard des travaux réalisés sur des n-DSSC, la nature du solvant de la solution de teinture semble avoir une influence considérable sur l'organisation de la monocouche de colorant chimisorbé.^[156,157] Ce paramètre étant très empirique et difficile à rationaliser, nous avons choisi de manière arbitraire quatre solvants ou mélanges de solvants à étudier : DCM/EtOH (1/1), DMF, toluène/MeOH (1/1), et DCM+LiClO₄ (0,1 M). Ce dernier choix a été fait afin d'augmenter la force ionique du milieu sans rajouter de solvant protique.^[83] Bien que les tensions mesurées varient alors assez peu, des différences significatives de densité de courant nous ont conduit à poursuivre l'étude avec le DMF comme solvant pour l'étape de chimisorption.

b. Temps de sensibilisation

Les études photovoltaïques des p-DSSC prennent rarement en compte l'étude du temps de teinture des électrodes. Une courte étude portant sur ce paramètre a été menée avec le colorant **S10** dont les résultats sont résumés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec le colorant S10 avec l'électrolyte E5 en fonction du temps de chimisorption. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Temps	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
5 min	2,16 ± 0,09	102 ± 35	24,5 ± 1,0	0,054 ± 0,020
60 min	2,88 ± 0,21	146 ± 4	24,4 ± 0,5	0,103 ± 0,009
5h	3,39 ± 0,31	158 ± 7	25,0 ± 0,8	0,134 ± 0,017
8h	3,43 ± 0,15	142 ± 3	24,4 ± 0,6	0,119 ± 0,006
16h	3,20 ± 0,09	167 ± 8	24,5 ± 0,3	0,131 ± 0,005

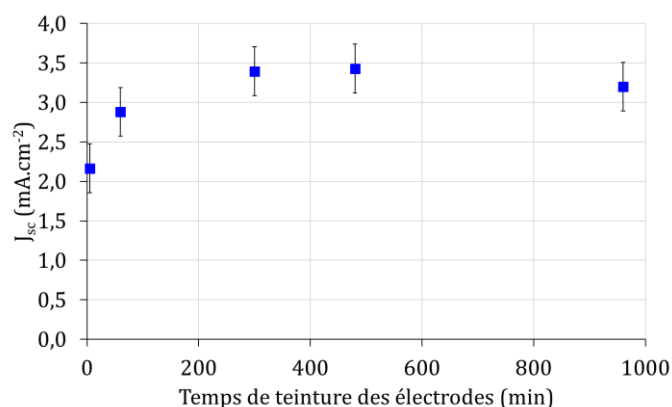


Figure 73 : Représentation de la densité de courant de court-circuit en fonction de temps de teinture de l'électrode. Les erreurs indiquées correspondent à l'écart maximal entre valeurs moyennes et extrêmes mesurées sur toute la série (0,31 mA.cm⁻²).

Après seulement 5 minutes de sensibilisation, nous pouvons constater que la densité de courant débitée (J_{sc}) est déjà supérieure à 2 mA.cm⁻² (Figure 73). La tension (V_{oc}) alors mesurée est relativement faible (= 102 mV) en comparaison des tensions mesurées après plusieurs heures de sensibilisation

(≈ 150 mV). Ces deux paramètres sont probablement liés à une plus faible quantité de colorant chimisorbé. La durée optimale de sensibilisation se situe entre 5 h et 16 h sans différence réellement significative au regard des écarts mesurés.

c. Température de sensibilisation

La température de sensibilisation est un paramètre qui a été extrêmement peu étudié pour les DSSC et encore moins pour les p-DSSC. Seul un article publié par Sauvage *et al.*^[158] met en lumière ce paramètre pour la sensibilisation d'un complexe de ruthénium sur TiO₂. L'influence de la température de teinture est alors expliquée par la formation à basse température d'une monocouche de colorant plus uniforme et présentant moins d'agrégats.^[158] Nous nous sommes proposés d'explorer ce paramètre en réalisant une sensibilisation de **S10** à température ambiante et à -18 °C. Les résultats photovoltaïques moyens mesurés sur quatre cellules différentes pour chaque température sont reportés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec le colorant S10 pendant 5 h avec l'électrolyte E5 en fonction de la température de chimisorption. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Température	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
TA	3,78 ± 0,42	171 ± 12	25,6 ± 0,7	0,165 ± 0,025
-18 °C	4,81 ± 0,40	170 ± 12	26,5 ± 0,8	0,216 ± 0,016

Au regard de ces résultats, nous pouvons voir que la tension (V_{oc}) et le facteur de forme restent constants quelle que soit la température de sensibilisation. En revanche, la densité de courant mesurée croît de manière significative lorsque la sensibilisation est effectuée à basse température (-18 °C). Cet effet se répercute directement par une hausse du rendement de photo-conversion. L'enregistrement de la courbe J=f(V) réalisée sur les mêmes cellules un mois après la première mesure révèle que les performances affichées sont conservées.

Ce résultat ayant été obtenu tardivement, nous n'avons pas encore été en mesure d'y apporter une explication précise. Cependant, l'hypothèse la plus probable réside dans une disposition et une organisation de la monocouche de colorant plus favorable aux transferts électroniques et aux propriétés d'absorption de la lumière. Finalement, ce résultat souligne l'importance de la géométrie de la monocouche, déterminante pour l'obtention de performances photovoltaïques optimales.

d. Conclusions

Ces études préliminaires concernant l'optimisation des conditions de sensibilisation ont permis de mettre en lumière le solvant, le temps et la température de sensibilisation comme des paramètres influençant la qualité de la monocouche de colorant et par la même occasion les performances photovoltaïques. Une étude complémentaire concernant la coadsorption de **S10** avec de l'acide chénodésoxycholique (CDCA) afin d'éviter la formation d'agrégats n'a pas permis d'observer d'effet positif sur les performances photovoltaïques.

3 - Optimisation du film de NiO

a. Paramètres optimisés

Bien que peu discuté au cours de ce manuscrit, il est clair que la qualité du film de SCp et l'optimisation de ce dernier représentent des points clés pour aboutir à des performances photovoltaïques optimales. Dans ce but, une étude réalisée par le post-doctorant Dr Mahfoudh Raïssi au sein de l'équipe a permis d'accroître la qualité du film de NiO par trois biais :

- *L'introduction d'une fine couche dense de NiO entre le FTO et le film mésoporeux de NiO.*

Cette sous-couche dense de NiO vise à établir un contact électrique optimal entre le FTO et le réseau mésoporeux de NiO. Cette approche a déjà été utilisée dans la littérature et consiste à déposer une solution d'acétate de nickel puis à calciner cette couche à haute température.^[23,47,55] L'étude de telles couches denses par Ho *et al.* a permis de montrer que la durée de vie des lacunes était accrue grâce à elles, ce qui plaiderait en faveur de l'inhibition des recombinaisons de charges interfaciales à l'interface FTO/électrolyte.^[56] Le détail de la préparation de cette sous-couche est donné en partie expérimentale.

- *L'augmentation de l'épaisseur du film mésoporeux de NiO.*

La superposition de plusieurs couches successives de NiO déposées par sérigraphie a permis d'accroître les densités de courant mesurées. En effet, plus l'électrode est épaisse et plus la quantité de colorant greffé est importante. En conséquence, la collecte de la lumière est plus efficace. Un compromis doit être toutefois déterminé car l'absorbance intrinsèque de NiO et la faible longueur de diffusion effective des lacunes sont des freins qui vont à l'encontre de bonnes performances photovoltaïques.

- *Un traitement additionnel de la couche mésoporeuse avec de l'acétate de nickel.*

Ce traitement a déjà fait l'objet d'études auparavant notamment par Liu *et al.*^[52] Il permet d'éliminer ou de passiver les défauts de surface liés aux espèces NiO(OH). De plus, cette étude montre que les propriétés de transport de lacunes ne sont pas affectées par ce traitement mais que le taux de recombinaison est réduit. Cela conduit à une augmentation de l'efficacité de collecte des charges et à une amélioration des performances photovoltaïques.

La Figure 74 donne une représentation d'une photo cathode de NiO standard (cf Partie Expérimentale : Méthode de préparation A) et d'une photocathode optimisée (cf Partie Expérimentale : Méthode de préparation B).

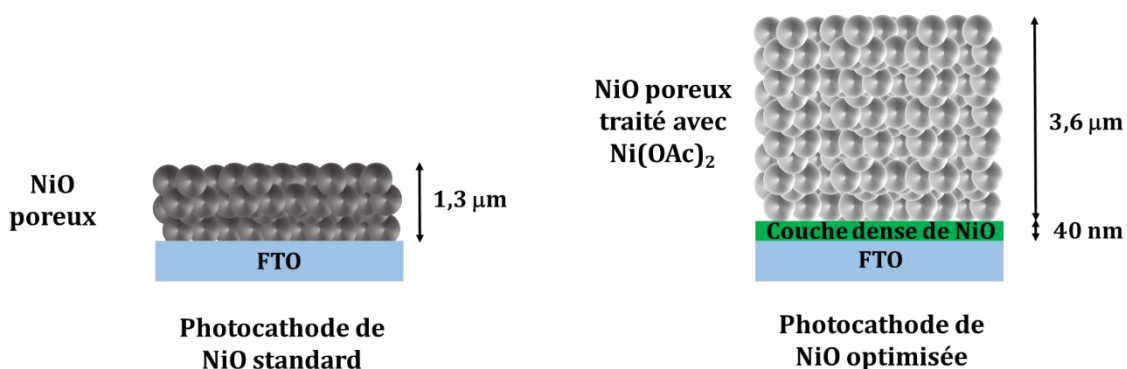


Figure 74 : Représentation schématique d'une photocathode de NiO standard employée au laboratoire (gauche) et d'une photocathode optimisée (droite).

b. Résultats photovoltaïques avec des photocathodes de NiO optimisées

Les mesures photovoltaïques ont été réalisées sur des cellules scellées avec les colorants **S7**, **S8**, **S9** et **S10**, sous éclairciment AM 1.5 (1000 W.m^{-2}). La photo-électrode est constituée d'un substrat en verre couvert de FTO, d'une couche dense de NiO, et d'un film de NiO mésoporeux sur une épaisseur d'environ $3,6 \mu\text{m}$ déposé par sérigraphie frittée à haute température. La préparation des électrodes employées est détaillée en partie expérimentale (Méthode B). Cette électrode est ensuite plongée dans une solution de sensibilisateur. Les conditions de sensibilisation employées lors de cette étude correspondent aux conditions optimales identifiées pour **S10** avec un temps de teinture de 16 h (du fait de l'épaisseur des électrodes employées) et sont les suivantes :

- Concentration en sensibilisateur : 0,2 mM
- Solvant : DMF
- Température : -18°C
- Temps : 16 h (durant une nuit)

Nous avons considéré que ces conditions étaient adaptées aux autres sensibilisateurs (**S7**, **S8** et **S9**). Cependant, il est probable qu'elles ne soient pas optimales pour chacun des sensibilisateurs testés mais par manque de temps nous n'avons pas pu réaliser l'optimisation des conditions de teinture pour chaque sensibilisateur.

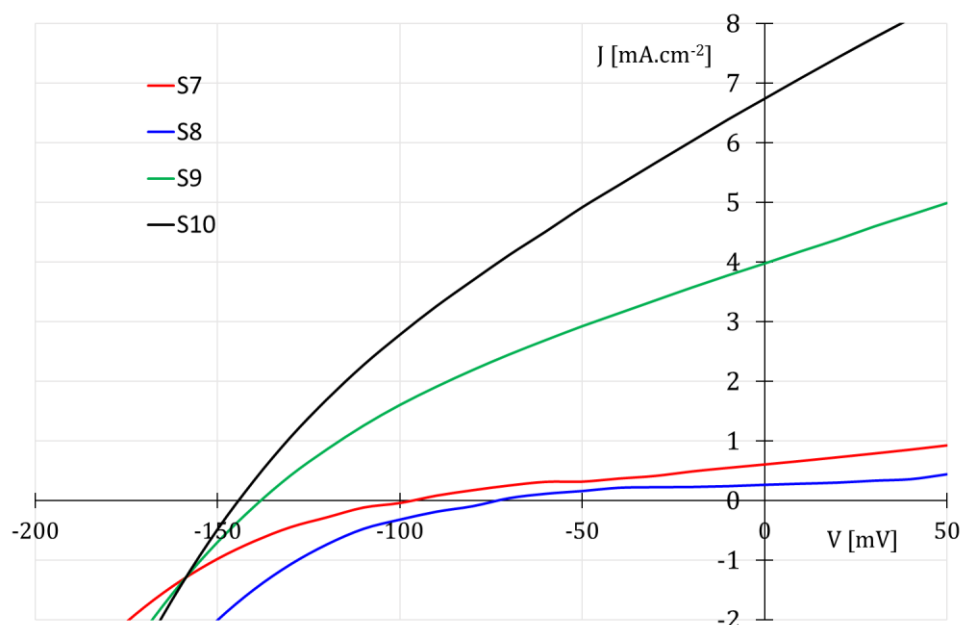


Figure 75 : Courbes densité de courant en fonction de la tension ($J=f(V)$) enregistrées avec les cellules *p*-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S7 (rouge), S8 (bleu), S9 (vert) et S10 (noir) utilisant l'électrolyte E5 sous illumination AM 1.5.

Deux électrolytes ont été employés au cours de cette étude : **E5** fondé sur le couple I_3^-/I^- (Figure 75), et **E2** fondé sur un complexe de cobalt trisbipyridine ($Co^{III/II}$) dont les compositions exactes sont détaillées dans la partie expérimentale. Les résultats photovoltaïques obtenus pour les sensibilisateurs **S7**, **S8**, **S9** et **S10** avec les électrolytes **E2** et **E5** sont reportés dans le Tableau 23, et les spectres IPCE des cellules les plus performantes de chaque série sont présentés Figure 76 et Figure 78. Le sensibilisateur **S3** (cf Chapitre II) a été étudié dans les mêmes conditions à titre de comparaison.

Tableau 23 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec les sensibilisateurs S3, S7, S8, S9 et S10 à -18 °C avec l'électrolyte E5 et du P1 teinté à -18 °C avec l'électrolyte optimal E1 (servant de référence). Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Colorant	Electrolyte	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
P1 (Référence)	E1 (I₃⁻/I⁻)	4,60 ± 0,22	88 ± 10	31,0 ± 0,1	0,125 ± 0,008
S3 (Chap II)	E5 (I₃⁻/I⁻)	3,72 ± 0,08	108 ± 5	36,4 ± 0,3	0,143 ± 0,005
	E2 (Co^{III}/Co^{II})	2,70 ± 0,16	324 ± 20	33,1 ± 2,4	0,289 ± 0,023
S7	E5 (I₃⁻/I⁻)	0,60 ± 0,11	77 ± 4	28,0 ± 4,2	0,013 ± 0,001
	E2 (Co^{III}/Co^{II})	0,51 ± 0,14	114 ± 11	30,4 ± 7,7	0,017 ± 0,004
S8	E5 (I₃⁻/I⁻)	0,25 ± 0,03	68 ± 8	41,3 ± 11,7	0,006 ± 0,002
	E2 (Co^{III}/Co^{II})	0,26 ± 0,02	60 ± 12	25,2 ± 0,9	0,004 ± 0,001
S9	E5 (I₃⁻/I⁻)	3,97 ± 0,13	116 ± 10	31,1 ± 2,0	0,143 ± 0,018
	E2 (Co^{III}/Co^{II})	1,57 ± 0,17	148 ± 27	28,2 ± 1,9	0,065 ± 0,011
S10	E5 (I₃⁻/I⁻)	6,62 ± 0,20	146 ± 2	30,8 ± 0,8	0,297 ± 0,009
	E2 (Co^{III}/Co^{II})	2,90 ± 0,10	215 ± 1	30,3 ± 0,1	0,189 ± 0,008

Il faut remarquer en premier lieu une amélioration très significative des performances liée à l'optimisation des électrodes de NiO, des conditions de sensibilisation et à l'utilisation de l'électrolyte **E5** pour le colorant **S3** (servant de référence). En effet, ce dernier permet d'enregistrer une densité de courant de 3,7 mA.cm⁻² avec l'électrolyte **E5** contre seulement 2,0 mA.cm⁻² dans les conditions présentées dans le Chapitre II (partie mesures photovoltaïques avec les colorants **S1**, **S2**, **S3** et **S4**). Le colorant **P1** dans les conditions de mesure optimales de la littérature (avec l'électrolyte **E1**)^[138] offre également des résultats améliorés avec une J_{sc} de 4,60 mA.cm⁻².

Dans la série des sensibilisateurs simples (**S7** et **S8**), les performances photovoltaïques de **S7** surpassent celles de **S8**, grâce à un accroissement de la densité de courant. Les spectres IPCE supportent ce résultat bien que leurs intensités soient faibles. L'ajout d'un motif triphénylamine permet donc d'améliorer les performances photovoltaïques. Ce résultat ne peut pas s'expliquer par l'augmentation du LHE. En effet, le sensibilisateur **S8** conduit à une coloration plus intense de l'électrode de NiO que **S7** (comme le montre qualitativement l'enregistrement des spectres d'absorption sur électrodes transparentes de NiO Figure 77). De plus, les forces motrices d'injection et de régénération pour ces deux sensibilisateurs sont très importantes et similaires. Le rendement d'injection est certainement similaire également en raison de la proximité de l'orbitale HOMO avec la fonction d'ancrage. En conséquence, les performances plus élevées de **S8** par rapport à **S7** pourraient s'expliquer par une collecte des charges plus efficaces. Cette dernière pourrait provenir d'une recombinaison géminée avec les lacunes présentes dans NiO plus lente du fait de l'éloignement plus important de la LUMO du colorant et de la surface de NiO pour **S7** par rapport à **S8**. De

plus, l'orientation du transfert de charge mis en évidence par les calculs DFT plaide en faveur de recombinaisons de charges géminées plus propice pour **S8** (Figure 72, page 108). Pour les deux colorants **S7** et **S8**, les V_{oc} sont faibles avec l'électrolyte **E2**, probablement en raison d'un taux de recombinaison de charges géminées important.

Au regard des faibles performances de **S7** et **S8**, il est probable que les conditions choisies ne soient pas optimales pour ces colorants (notamment le choix de l'électrolyte). L'emploi de l'électrolyte **E1** (utilisé dans le Chapitre II) permettrait probablement d'améliorer ces résultats.

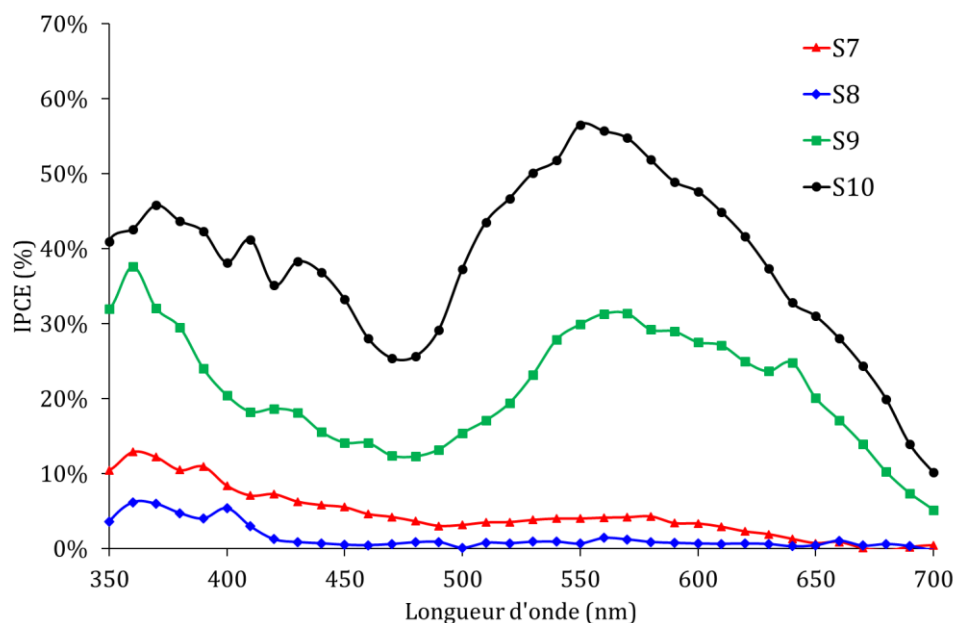


Figure 76 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S7 (rouge), S8 (bleu), S9 (vert), et S10 (noir) utilisant l'électrolyte E5 à l'iode.

Les deux sensibilisateurs dyades **S9** et **S10** offrent des performances photovoltaïques bien plus élevées que les sensibilisateurs simples (**S7** et **S8**). De plus, **S10** affiche des performances très supérieures à **S9**. De même que pour la série de colorants simples **S7** et **S8**, le sensibilisateur **S10** permet probablement d'obtenir un LHE plus élevé que **S9** (Figure 77), ce qui expliquerait la densité de courant plus élevée débitée quel que soit l'électrolyte employé. Ces résultats intéressants se traduisent directement sur le spectre IPCE dont la valeur à 550 nm atteint presque 60% pour **S10**. Ce même spectre IPCE permet d'apprécier la large gamme de photons moissonnés par **S10** du fait de ses propriétés d'absorption (bande d'absorption à 600 nm), ce qui représente un réel progrès par rapport à la série de colorants développée dans le Chapitre II.

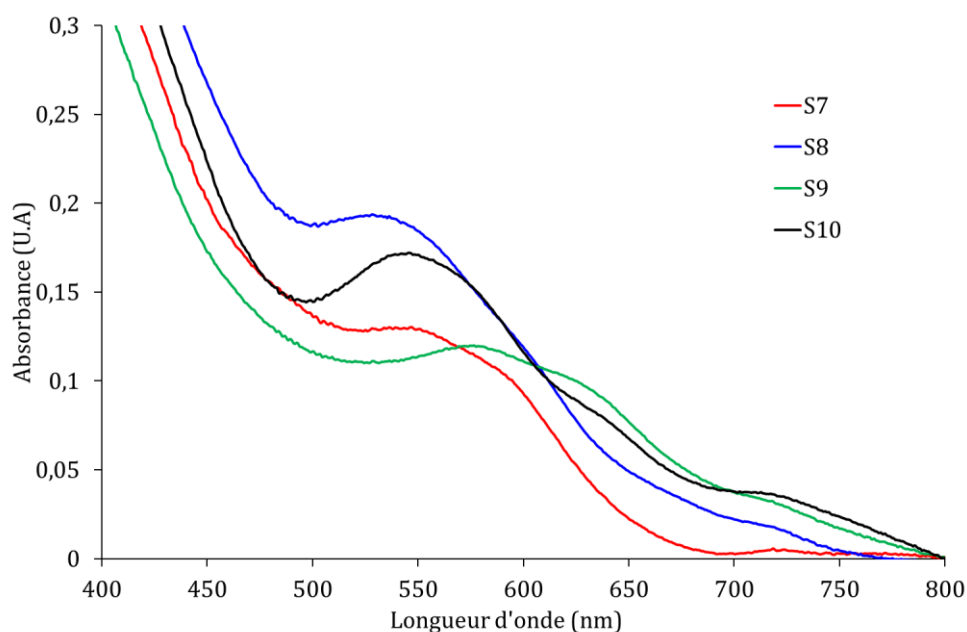


Figure 77 : Spectres d'absorption des colorants S7 (rouge), S8 (bleu), S9 (vert) et S10 (noir) enregistrés sur des électrodes fines et transparentes de NiO.

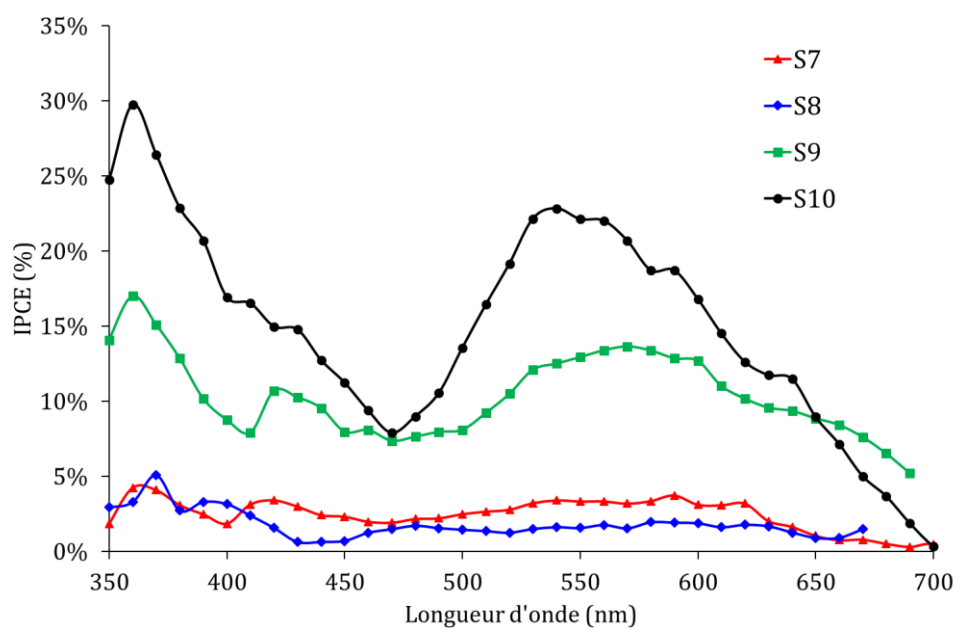
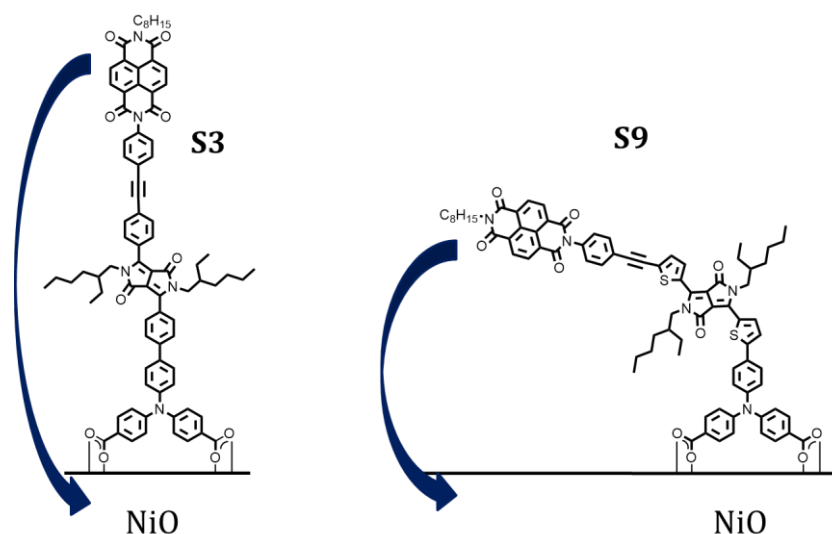


Figure 78 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S7 (rouge), S8 (bleu), S9 (vert), et S10 (noir) utilisant l'électrolyte E2 au cobalt.

L'introduction du groupe NBI permet d'atteindre des rendements de photo-conversion de l'ordre de 0,3%. Nous pouvons supposer ici un mécanisme semblable à celui décrit précédemment (Chapitre II), impliquant l'excitation du chromophore puis l'injection de lacunes, suivi d'un transfert électronique depuis le DPP réduit vers le NBI. Cet état à charges séparées de longue durée de vie serait alors responsable des performances photovoltaïques élevées mesurées avec ces colorants.

Les V_{oc} mesurées pour **S7**, **S8**, **S9** et **S10** sont plus faibles que celles mesurées pour la série de colorants du Chapitre II avec l'électrolyte au cobalt **E2**. Il existe plusieurs hypothèses possibles pour expliquer ce phénomène. Premièrement, en augmentant l'épaisseur du film de NiO, sa surface de contact avec l'électrolyte augmente également, ce qui peut être à l'origine d'un taux de recombinaisons interfaciales plus important. D'autre part, du fait de la structure des colorants employés (fondés sur le motif DPP thiényle), il existe une certaine liberté de torsion de ces molécules et plus particulièrement des dyades **S9** et **S10**. Il est donc possible de supposer un repliement de ces molécules à la surface du SCp contrairement aux molécules fondées sur le motif DPP phényle qui sont plus rigides. Cette torsion pourrait conduire à un taux de recombinaison un peu plus important du fait de la proximité du motif NBI et de la surface de NiO (Figure 79).



*Figure 79 : Représentation schématique possible de la disposition des molécules **S3** et **S9** après greffage sur la surface de NiO.*

Finalement, les nouveaux sensibilisateurs fondés sur le motif DPP thiényle, et plus particulièrement **S9** et **S10**, ont permis d'améliorer les résultats photovoltaïques de la deuxième génération de colorants DPP pour p-DSSC (Chapitre II). Cette amélioration est due à l'optimisation des paramètres de l'étape de sensibilisation et à l'extension de la gamme d'absorption des colorants développés. La stratégie suivie a donc été un succès. Le développement de ce nouveau colorant associé au travail réalisé par le docteur Mahfoudh Raïssi au sein de l'équipe sur la qualité des photocathodes de NiO a permis d'atteindre des performances intéressantes et plus particulièrement une densité de courant avec le colorant **S10** (de $6,7 \text{ mA.cm}^{-2}$) assez proche des plus hautes densités de courant reportées dans la littérature jusqu'à présent (de l'ordre de 8 mA.cm^{-2}).^[22,159]

D. Conclusions et perspectives du chapitre

Quatre nouveaux sensibilisateurs ont été synthétisés et présentés au cours de ce chapitre. Leurs synthèses emploient notamment une réaction d'activation C-H pallado-catalysée qui constitue la réaction clef pour le succès de cette synthèse multi-étape. L'étude de ces colorants visait à exploiter les propriétés prometteuses des colorants fondés sur le motif DPP pour élaborer des sensibilisateurs absorbant sur une large gamme de longueurs d'onde, de manière à accroître l'efficacité de collecte de la lumière. Les caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques de ces sensibilisateurs innovants ont été mesurées. Elles ont permis de mettre en évidence la compatibilité de ces colorants avec la sensibilisation de NiO. Ces nouveaux sensibilisateurs possèdent des coefficients d'extinction molaire élevés (de l'ordre de $40000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et des forces motrices pour les processus d'injection et de régénération très favorables. Les données spectroscopiques expérimentales ont été mises en relation avec des modélisations réalisées par des calculs TD-DFT afin de mieux comprendre leur comportement. Les caractéristiques photovoltaïques ont ensuite été mesurées dans des cellules possédant une photocathode de NiO optimisées. Les sensibilisateurs les plus performants se sont révélés être ceux portant un accepteur d'électron secondaire (NBI) tout comme dans le Chapitre II, confirmant l'influence cruciale de ce motif sur les propriétés photovoltaïques. Les spectres IPCE enregistrés révèlent une absorbance des électrodes sensibilisées par **S10** large et intense, mettant en évidence le succès de la stratégie préalablement envisagée.

Enfin, il faut souligner l'effort fait pour optimiser les conditions de sensibilisation et les électrodes de NiO qui ont conduit à l'enregistrement de performances photovoltaïques prometteuses.

S10 pouvant être considéré comme un sensibilisateur performant, les perspectives de ces travaux résident dans l'élaboration de cellules tandem utilisant une photocathode sensibilisée par ce colorant. Les premiers résultats obtenus dans cette voie sont très encourageants et offrent des perspectives prometteuses concernant l'optimisation de tels dispositifs (Figure 80).

D'autre part, la rationalisation des résultats photovoltaïques obtenus après sensibilisation à basse température semble être un point important à élucider.

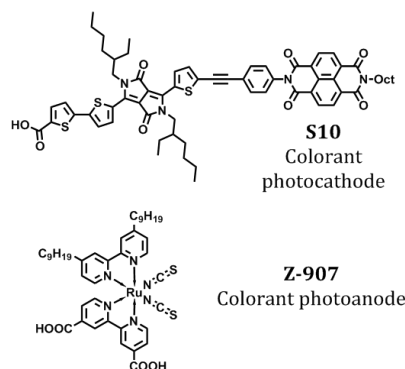
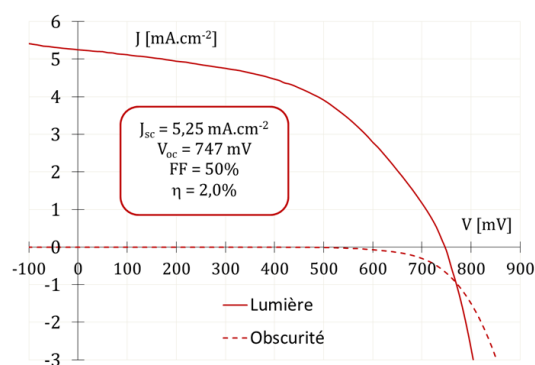


Figure 80 : Résultats photovoltaïques (courbes $J=f(V)$) d'une cellule tandem np-DSSC utilisant **S10 et **Z-907** comme sensibilisateurs pour la photocathode (NiO) et la photoanode (TiO₂) respectivement.**

L'optimisation des conditions de sensibilisation pour un colorant peut déboucher sur une augmentation significative des performances photovoltaïques. Ainsi, des conditions de mesure standards peuvent servir à évaluer les performances relatives d'une série mais après un long travail d'optimisation, il est parfois possible de mettre en lumière les propriétés insoupçonnées d'une molécule aux performances initiales modestes.

Chapitre IV :

Nouvelles molécules de type donneur-accepteur pour la sensibilisation de NiO dans les p-DSSC

A. Introduction : les colorants « push-pull » pour les p-DSSC

Les molécules de type « donneur accepteur » (ou « push-pull » en anglais) présentent des avantages clés en tant que sensibilisateurs dans les p-DSSC (cf Chapitre I).^[79] Le colorant **P1** s'inscrit dans cette catégorie de colorant et il est, à ce jour encore, un des colorants de référence car simple d'accès synthétique et efficace (Figure 81).^[93] Il nécessite cinq étapes de synthèse et permet de délivrer une densité de courant de court-circuit souvent supérieure à 5 mA.cm⁻². Qin *et al.* ont reporté en 2010 la synthèse et l'étude d'une large gamme de molécules « donneur-accepteur » possédant un groupe triphénylamine (TPA) portant la fonction d'ancrage, et des accepteurs de force variable (**P2**, **P3**, Figure 81).^[99] De nombreuses variations ont été essayées sur cette molécule (**P1**)^[83,92,95,160,161] et le composé **T4H** s'est d'ailleurs révélé plus actif que le **P1** (Figure 81).

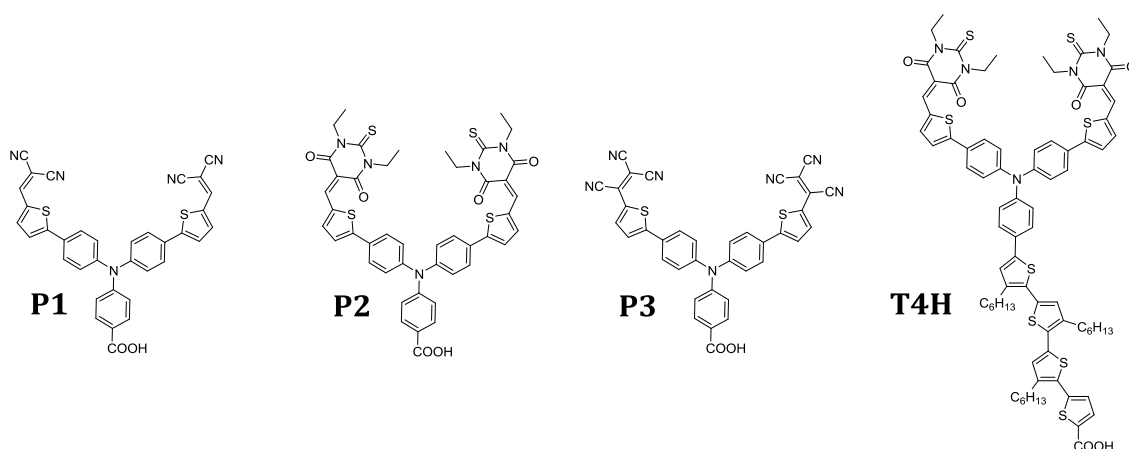


Figure 81 : Molécules développées par Qin et al. possédant un donneur de type triphénylamine et des accepteurs de force variable^[99] et T4H dérivant du P1.^[95]

Dans une dynamique similaire nous avons souhaité étudier des molécules « donneur-accepteur » avec des accepteurs peu ou pas étudiés jusqu'à présent dans le domaine des p-DSSC avec le groupe électrodonneur (acide 4-(diphénylamino) benzoïque = triphénylamine) et un connecteur π -conjugué variable. Ce dernier est en effet déterminant et joue un rôle clé sur les propriétés spectroscopiques et sur la localisation des orbitales frontières. Les connecteurs π -conjugués simples, fondés sur quelques unités aromatiques sont les plus étudiés.^[161] Cependant, des connecteurs fondés sur le motif fluorène^[162] ou encore oligothiophène (motif riche en électrons)^[103,163] ont aussi montré leur efficacité pour la conception de sensibilisateurs de SCp.

Un nombre réduit de groupements accepteurs (tendant à s'agrandir) a été employé pour la conception de molécules « donneur-accepteur » pour les p-DSSC.^[79] La nature du groupement accepteur joue pourtant un rôle déterminant sur les propriétés électrochimiques et spectroscopiques du sensibilisateur. De par la conception de colorants adaptés à la sensibilisation de semi-conducteurs de type p (cf Chapitre I), l'accepteur a un rôle primordial dans l'étape de transfert électronique entre le colorant et le médiateur rédox. Sa nature influence à la fois la force motrice de cette étape et la cinétique associée. C'est pourquoi la recherche et la compréhension des propriétés de nouveaux accepteurs demeurent une problématique de premier ordre.

Néanmoins, de nombreux progrès ont été faits ces dernières années grâce à la découverte de nouveaux colorants qui se distinguent par la nature de l'accepteur. Il est possible de citer les dérivés du **P1** développés par Wood *et al.* possédant un accepteur cationique indolium (**CAD3**) ou le Bodipy qui permettent d'étendre la gamme d'absorption du colorant et d'augmenter la J_{sc} à plus de $8,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour **CAD3** (Figure 82). Le **P1** en référence dans les mêmes conditions donne $5,5 \text{ mA.cm}^{-2}$.^[22] L'exemple d'un accepteur thienoquinoidal (**QT-1**) a aussi été décrit et montre des résultats surprenants au vu de la simplicité de cette molécule avec une densité de courant (J_{sc}) supérieure à $8,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ constituant alors un record (Figure 82).^[159] Cependant, il faut signaler qu'un des deux électrolytes employés dans ces travaux semble peu adapté car possédant un potentiel rédox de $0,82 \text{ V/ECS}$ ^[164] supérieur à la valeur du potentiel de la bande de valence de NiO ($0,3 \text{ V/ECS}$). Il est encore possible de citer les travaux de Karamshuk *et al.* utilisant pour la première fois des accepteurs benzothiadiazole (BTD) offrant des photocourants faibles ne dépassant guère $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ avec un électrolyte concentré en iode.^[165] De plus, des colorants assez variés ont vu le jour utilisant un motif triphénylamine bithiophène associé à une variété d'accepteurs comme décrit en 2014 par Weidelenner *et al.*^[166] (Figure 82) ou encore dans les travaux de thèse de Brisse.^[167]

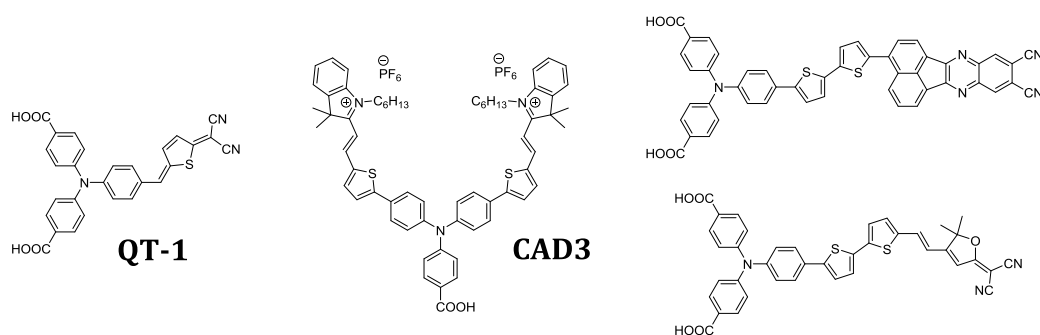


Figure 82 : Exemples de quelques molécules de type « donneur-accepteur » développées ces dernières années.^[22,159,166]

B. Un nouvel accepteur pour les p-DSSC

Le groupe 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) est bien connu et employé dans de nombreux domaines de l'électronique organique pour ses propriétés électroattractrices, liées à la présence de fonctions imines polarisables (Figure 83).^[168] En fonction des groupes environnants, le potentiel de réduction est reporté à environ $-1,2 \text{ V/ECS}$ ^[169]. Dans le but de moduler ses propriétés spectroscopiques et électrochimiques, un analogue symétrique (bisbenzothiadiazole : BBT) possédant un potentiel de réduction voisin de $-0,4 \text{ V/ECS}$

a rapidement été introduit dans le domaine du photovoltaïque organique (Figure 83).^[169] Ce dernier est employé dans la fabrication de polymères à très faible gap optique ou comme base à la conception d'émetteurs infrarouge.^[170-173] Ces fragments (et particulièrement le BBT) nécessitent l'introduction de chaînes alkyles en raison de leur faible solubilité intrinsèque. Et bien que le potentiel de réduction du BTD soit adapté à la régénération de divers médiateurs rédox, celui du BBT pourrait être un facteur limitant dans certains cas (notamment avec un médiateur rédox fondé sur le couple I_3^-/I^- , du fait de l'existence du couple intermédiaire I_3^-/I_2^- , $E(I_3^-/I_2^-) = -0.32 \text{ V/ECS}$ ^[137]). La synthèse du BBT dibromé a été décrite en une seule étape à partir d'un sel de bromure de tetraanilinium par Tam *et al.* ^[172]. Cette synthèse a été reproduite au laboratoire et a donné accès au synthon BBT-Br₂ (Figure 83). Malheureusement, la fonctionnalisation *via* des réactions de couplage (de Suzuki ou Stille) de ce dernier s'est révélée très délicate en raison de son insolubilité complète dans la majorité des solvants organiques ; ce qui a soulevé des problématiques à la fois en termes de synthèse et d'analyse. En raison des difficultés rencontrées dès le début de synthèse, ce motif très insoluble a été écarté.

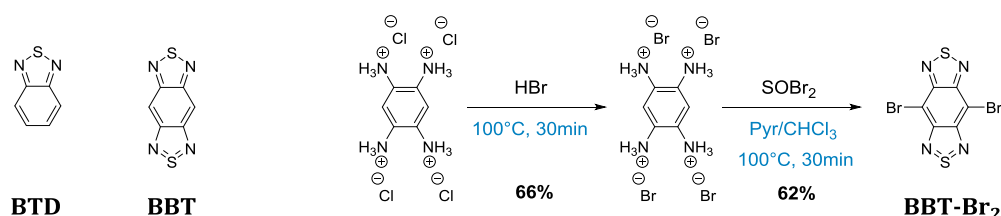


Figure 83 : Structure du BTD et BBT. Synthèse en deux étapes du BBT-Br₂.

Un autre accepteur puissant a été développé plus récemment sur le même modèle : le benzo (triazole-thiadiazole) ou BTzTD.^[169] Il s'agit d'un accepteur hybride entre le BTD et le BTz, lui-même dérivé du BTD (Figure 84). Son potentiel de réduction est reporté autour de -0,8 V/ECS. Ce potentiel de réduction plus négatif que celui du BBT est compatible avec tous les électrolytes employés de manière courante dans les p-DSSC. De plus, une chaîne latérale sur le triazole permet d'apporter une bonne solubilité et de faciliter la synthèse et l'analyse des composés formés. Outre ses propriétés d'accepteur électronique, le BTzTD offre une bande d'absorption en propre, intense et large centrée autour de 650 nm ($\epsilon \approx 15000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), qui lui confère une couleur bleue lorsque R' est un groupe thiényl (Photo Figure 84).

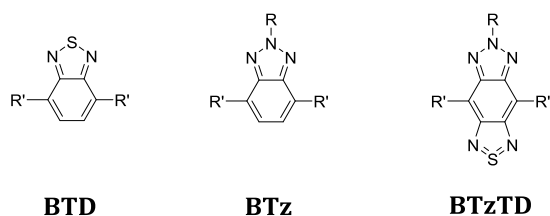


Figure 84 : Structure des motifs BDT, BTz et BTzTD. Droite : Cuve contenant une solution de BTzTD (R'=thiényl et R= éthylhexyle) dans le dichlorométhane.

Afin d'évaluer le potentiel de cet accepteur pour les p-DSSC, nous avons examiné la synthèse d'un nouveau colorant dont la structure serait semblable à celle du **P1**, en remplaçant les motifs accepteurs

vinylidicyano par des groupes BTzTD (molécule cible : **S11**, Figure 85). Nous avons choisi de conserver la fonction d'ancrage, le groupe donneur triphénylamine (TPA) afin de maintenir les propriétés de vectorialisation des charges au sein de la molécule. Cette modification permet de déplacer la gamme d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées et donc de mieux couvrir le spectre solaire. Ce choix a été appuyé par des calculs théoriques.

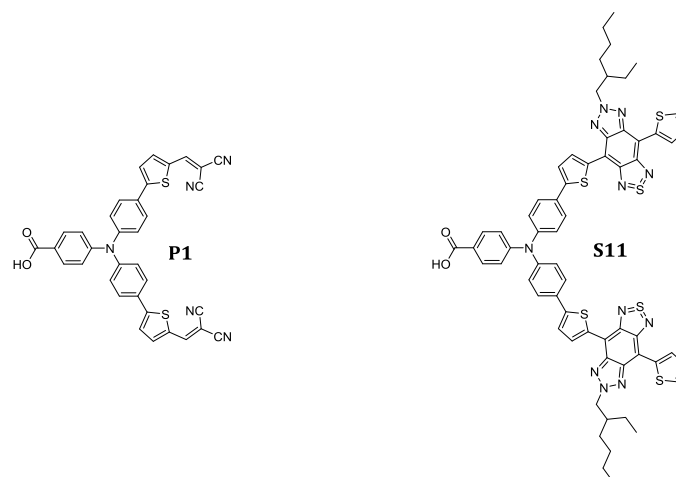


Figure 85 : Structure du P1 et de S11.

1 - Synthèse du sensibilisateur S11

a. Synthèse de l'accepteur BTzTD

La synthèse du BTzTD peut être décomposée en six étapes successives dont le réactif initial est le benzothiadiazole (BTD). Cette synthèse s'appuie sur les travaux de Patel *et al.*^[169] qui a introduit cet accepteur et ceux plus récents de Dong *et al.*^[174] qui est l'un des premiers à l'avoir employé dans un dispositif photovoltaïque (tout organique).

La première étape consiste en la bromation sélective des positions 4 et 7 du 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) dans un mélange acide bromhydrique/dibrome à 130 °C (Schéma 27). Une simple filtration permet d'isoler l'intermédiaire bromé avec un rendement de 80%. Afin de former le second hétérocycle de la molécule souhaitée **IV-6**, une nitration des positions 5 et 6 par substitution électrophile aromatique a été réalisée en présence d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique fumant. Le faible rendement (22%) de cette réaction s'explique par une conversion incomplète du produit de départ **IV-1**. L'effet électroattracteur de l'hétérocycle thiadiazole désactive probablement **IV-1** au moment de la formation de l'intermédiaire de Wheland avec l'ion nitronium. De plus, l'introduction d'un premier groupement nitro désactive encore plus le cycle benzénique ce qui freine considérablement la seconde réaction de nitration. Le produit désiré **IV-2** a néanmoins pu être isolé par simple filtration. Le produit **IV-3** présente alors un cycle benzénique complètement substitué. La faible solubilité de cet intermédiaire rend sa caractérisation RMN délicate. Wang *et al.*^[175] emploient une méthodologie de nitration différente en remplaçant l'acide sulfurique fumant par de l'acide trifluorométhane sulfonique. Bien que ce réactif soit plus coûteux à l'achat, il permet d'augmenter le rendement de 22% à 85% grâce à la formation de l'intermédiaire trifluorométhane sulfonate

nitronium. Un couplage de Stille dans des conditions classiques permet ensuite d'insérer deux thiophènes de part et d'autre du cycle benzénique. Cela induit à la fois un effet solubilisant, qui rend la synthèse plus aisée et une modification des propriétés d'absorption (décalage bathochrome de la bande d'absorption).^[169]

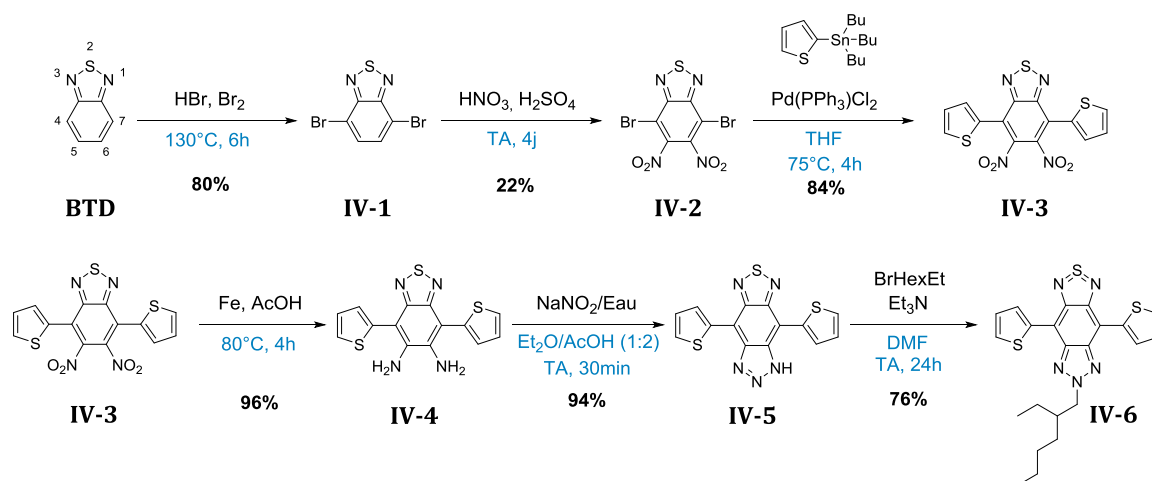
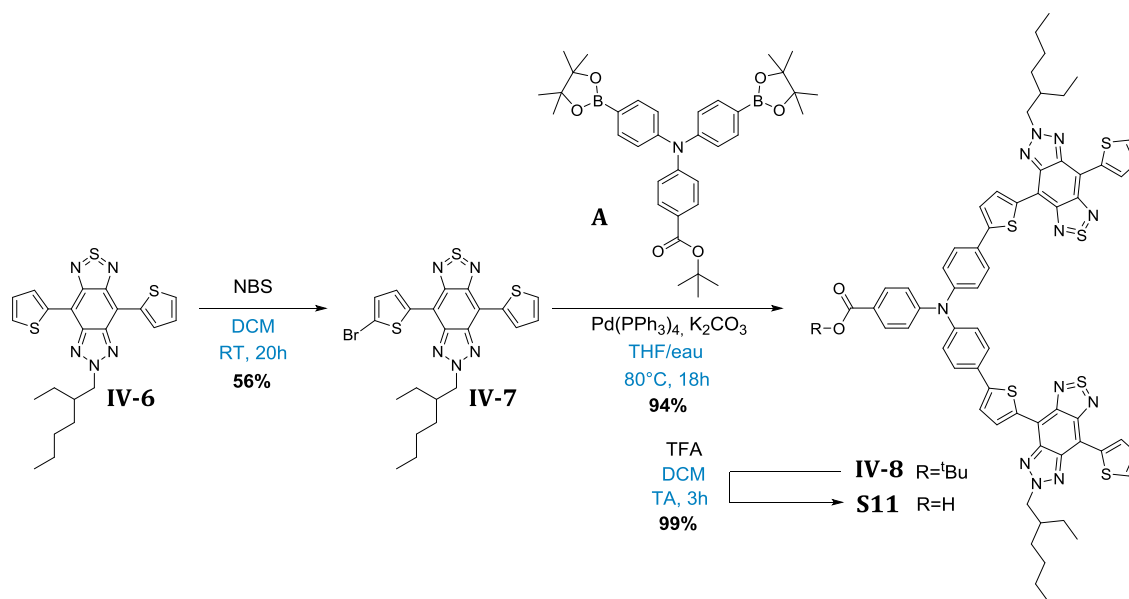


Schéma 27 : Synthèse en six étapes du fragment BTzTD, IV-6.

La réduction des deux groupes nitro en amine par le Fe⁰ dans d'acide acétique offre le composé **IV-4** avec un très bon rendement de 96%. Le traitement de **IV-4** par du nitrite de sodium en milieu acide aqueux permet de cycliser le second hétérocycle pour obtenir le produit **IV-5** sous forme d'un solide violet. L'étape d'alkylation par le bromure d'éthylhexyle à chaud dans le DMF avec la triéthylamine comme base a permis de former enfin le composé **IV-6**. Il faut noter la très bonne sélectivité de cette dernière réaction d'alkylation. En effet, la même réaction réalisée sur le BTz-H conduit à la formation de deux isomères de position correspondant aux deux positions possibles d'alkylation des atomes d'azote du triazole.^[176] Le fragment **IV-6** est ainsi obtenu en 6 étapes dont seule la dernière nécessite une purification sur colonne de silice.

b. Préparation de S11

Après avoir obtenu l'accepteur BTzTD, il est nécessaire de le rendre réactif vis-à-vis d'une réaction de couplage pour former l'analogue du **P1** souhaité (**S11**). La solution la plus évidente consiste à réaliser un couplage de Suzuki avec la triphénylamine bisdioxaborolane tertbutylbenzoate (**A**, Schéma 28) similaire au composé **II-6** employée dans le Chapitre II et synthétisée selon une voie semblable décrite en partie expérimentale. Il est ensuite nécessaire d'introduire un halogène sur le BTzTD. Ce dernier ayant déjà été employé pour la conception de polymères à faible gap optique, la double bromation sur les positions α des thiophènes au NBS était déjà décrite dans la littérature.^[170] Une adaptation de cette méthodologie employant seulement 0,8 équivalent de NBS a permis d'isoler majoritairement l'intermédiaire monobromé **IV-7**. Une double réaction de Suzuki (94% de rendement) donne accès au précurseur **IV-8** qui est ensuite déprotégé de l'ester tertbutylique pour offrir le sensibilisateur **S11** (Schéma 28).



2 - Spectroscopie d'absorption et d'émission

Les spectres d'absorption et d'émission de **S11** et de l'intermédiaire **IV-6** ont été enregistrés dans le DMF (Figure 86). Le coefficient d'extinction molaire, λ_{inter} et E_{0-0} résultant sont regroupés dans le Tableau 24.

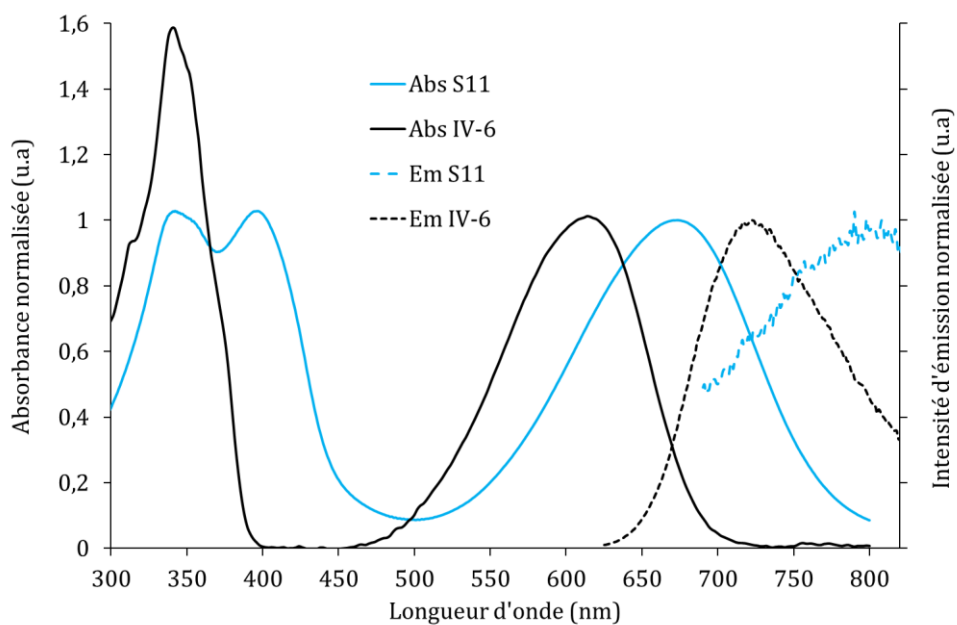


Figure 86 : Spectres d'absorption normalisés (trait plein) de S11 (bleu ciel) et IV-6 (noir) et spectres d'émission normalisés correspondant (tirets) enregistrés dans le DMF à température ambiante.

Le spectre d'absorption de **S11** présente trois bandes d'absorption intenses (ϵ voisin de 50000 M⁻¹.cm⁻¹) à 397 nm et 674 nm expliquant sa couleur verte en solution. La bande de plus basse énergie peut être attribuée à une transition π - π^* localisée sur les deux centres chromophoriques BTzTD.^[169] La bande intermédiaire (397 nm), non visible sur le spectre du BTzTD (**IV-6**), résulte probablement d'un transfert de charge entre la TPA et le BTzTD. Le E_{0-0} a pu être calculé bien que **S11** soit très faiblement luminescent.

Tableau 24 : Données spectroscopiques de S11 et IV-6 enregistrées en solution dans le DMF à 298 K.

Colorants	λ_{abs} (ϵ) [nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{inter}}^{\text{b}}$ [nm]	E_{0-0}^{c} [eV]
IV-6	614 340	723	669	1,85
S11	674 (49100) 397 (50437) 342 (50500)	797	724	1,71

a) longueur d'onde d'excitation correspondante au λ_{max} d'absorption du composé b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission c) Calculé selon l'équation $E_{0-0}=1240/\lambda_{\text{inter}}$.

Comme désiré lors de la conception, le sensibilisateur **S11** présente l'avantage considérable d'absorber la lumière sur une large gamme de longueurs d'onde de faibles énergies avec une forte intensité ($\epsilon= 49100$ M⁻¹.cm⁻¹ à 674 nm), ce qui constitue une propriété importante pour augmenter le LHE de l'électrode.

Afin de déterminer tous les paramètres thermodynamiques pertinents pour **S11** vis-à-vis d'une p-DSSC, il est nécessaire de mesurer ses potentiels électrochimiques caractéristiques.

3 - Etude par électrochimie

Le comportement électrochimique du sensibilisateur **S11** a été évalué par voltampérométrie cyclique, voltammétrie différentielle pulsée et voltammétrie à vague carrée dans les conditions suivantes :

- Electrode de référence : Electrode au calomel saturée (ECS)
- Electrode de travail : Electrode de carbone vitreux
- Contre-électrode : Fil d'inox
- Electrolyte support : Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium à 0,1 M dans un mélange [95/5, v/v] dichlorométhane/diméthylformamide.

Les potentiels d'oxydoréduction importants de **S11** et du BTzTD (**IV-6**) sont regroupés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Données électrochimiques de S11 et de IV-6 par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS).

Colorants	$E_{1/2} (S/S^-)$ [V] / ΔE [mV]	$E_{1/2} (S^+/S)$ [V] / ΔE [mV]	$E (S^*/S^-)^a$ [V]
IV-6	-0,88 (120)	1,00 ^b	0,97
S11	-0,85 (90)	0,94 ^b	0,86

a) Calculé selon l'équation : $E(S^*/S^-) = E_{1/2}(S/S^-) + E_{0-0}$. b) Processus non réversible, potentiel de pic.

Le voltamogramme cyclique de **S11** présente une vague de réduction réversible à -0,85 V/ECS correspondant à la réduction du motif BTzTD. Cette réduction implique probablement les deux motifs BTzTD mais une seule vague apparaît indiquant l'indépendance électronique des deux côtés de la molécule. Une vague d'oxydation irréversible est observée à 0,94 V/ECS correspondant à l'oxydation du BTzTD mais aussi probablement à l'oxydation de la TPA. Ces deux processus sont alors indiscernables.

4 - Etude des performances photovoltaïques en dispositif

a. Calculs des paramètres thermodynamiques liés à la sensibilisation de NiO

Les enthalpies libres d'injection et de régénération peuvent être calculées grâce aux mesures électrochimiques et spectroscopiques et aux équations donnant accès aux valeurs d'enthalpie libre de Gibbs de transfert électronique simplifiées (cf Chapitre I).

Les valeurs calculées des enthalpies d'injection et de régénération avec des électrolytes fondés sur le couple I_3^-/I^- (**E1** et **E5**), complexes de cobalt trisbypyridine **E2** (Co^{III}/Co^{II}), disulfure/thiolate **E6** (T_2/T^-) (Figure 87) et **S11** ont été regroupées dans le Tableau 26.

L'électrolyte **E1** possède une concentration en iode plus importante que **E5** et il est très employé dans la littérature.^[22,40,95] L'ion I_3^- a cependant l'inconvénient d'absorber dans le visible. Outre la compétition que cela peut induire avec le sensibilisateur, son excitation contribue à créer une densité de courant factice car elle ne rend pas réellement compte de celle créée par le sensibilisateur. Cet effet doit être gardé à l'esprit lors de l'interprétation des données et l'enregistrement du spectre IPCE devient alors indispensable pour juger les performances d'un colorant. Il permet en effet d'évaluer la part de la densité de courant due à l'iode (entre 350 et 400 nm) et celle due au colorant.

L'électrolyte **E5** possède une faible concentration en ion triiodure (I_3^-) en comparaison de **E1**. La contribution de cet anion au courant débité par la cellule est donc amoindrie. Il contient de plus de la tertbutylpyridine et du thiocyanate de guanidinium comme adjuvant. Il s'agit de l'électrolyte ayant permis d'atteindre parmi les plus hautes densités de courant enregistrées pour des p-DSSC.^[103]

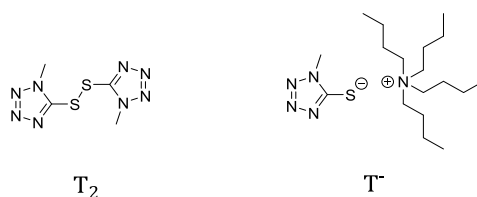


Figure 87 : Structure des deux composants du couple T_2/T^- de l'électrolyte E6.

L'électrolyte **E6** (T_2/T^- , Figure 87) basé sur le motif 5-mercapto-1-méthyltétrazole (sous forme de thiolate T^- , et du dimère correspondant T_2) a été introduit en premier par l'équipe de Grätzel pour les n-DSSC^[177]. Il possède un potentiel rédox compatible avec son application dans les p-DSSC (0,25 V/ECS). L'emploi de cet électrolyte avec le **P1** sur $CuCrO_2$ a déjà montré d'une part sa compatibilité avec les cellules de type p et d'autre part l'intérêt qu'il pouvait présenter pour le développement de cette technologie en offrant des performances parfois supérieures à celles obtenues avec un électrolyte à l'iode.^[104] Il a de plus l'avantage de ne présenter qu'une coloration jaune claire.

Tableau 26 : Enthalpies libres d'injection et de régénération calculées pour les médiateurs rédox I_3^-/I^- , complexe de cobalt trisbipyridine (III/II) ou disulfure/thiolate (T_2/T^-).

Colorants	ΔG_{inj}^a [eV]	$\Delta G_{reg}(I_3^-/I_2^-)^b$ [eV]	$\Delta G_{reg}(Co^{III}/Co^{II})^c$ [eV]	$\Delta G_{reg}(T_2/T^-)^d$ [eV]
S11	-0,56	-0,53	-1,06	-1,10

a) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{inj} = E_{BV}(NiO) - E_{Red}(S^*/S^-)$ avec $E_{BV}(NiO) = 0,30$ V vs ECS.^[10] b) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(I_3^-/I_2^-)$ avec $E(I_3^-/I_2^-) = -0,32$ V.^[137] c) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(Co^{III}/Co^{II})$ avec $E(Co^{III}/Co^{II}) = 0,21$ V.^[102] d) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(T_2/T^-)$ avec $E(T_2/T^-) = 0,25$ V.^[177]

L'enthalpie libre d'injection de lacunes électroniques dans le NiO est exergonique pour **S11**. Si l'on porte notre intérêt maintenant sur les enthalpies libres de régénération du sensibilisateur, il apparaît clair que le nouveau colorant **S11** est compatible à la fois avec les électrolytes à base d'iode, de complexes de cobalt et du couple disulfure/thiolate. En effet, les valeurs de ΔG_{reg} sont toujours inférieures à -0,5 eV voir inférieures à -1,0 eV pour l'électrolyte au cobalt ou l'électrolyte T_2/T^- .

b. Evaluation des performances photovoltaïques

Les performances de **S11** ont été évaluées en dispositif p-DSSC. Les mesures photovoltaïques présentées ont été réalisées sur des cellules scellées, sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²). La photo-électrode est constituée d'une couche de NiO mésoporeux préparée par la méthode A (détaillée en Partie expérimentale). Cette électrode est ensuite plongée dans une solution de sensibilisateur. Les conditions de teinture employées lors de cette étude sont les suivantes :

- Concentration en sensibilisateur : 0,2 mM
- Solvants : dichlorométhane/éthanol (1/1, v/v)
- Température : 25 °C (ambiante)
- Temps : 16 h (durant une nuit)

Quatre médiateurs ont été examinés lors de ces mesures : les électrolytes **E1** et **E5** (électrolyte développé par l'équipe de Udo Bach)^[20] fondés sur le couple I_3^-/I^- , l'électrolyte **E2** fondé sur un couple de

complexes de cobalt trisbipyridine (II et III), et l'électrolyte **E6** fondé sur un couple disulfure/thiolate dont les compositions exactes sont détaillées dans la partie expérimentale. Le Tableau 27 résume les performances photovoltaïques obtenues avec **S11**.

Tableau 27 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S11. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Colorants	Electrolyte	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
S11	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	0,39 ± 0,11	56 ± 5	30,9 ± 0,6	0,006 ± 0,001
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	0,12 ± 0,02	7 ± 1	28,8 ± 8,2	0,000 ± 0,001
	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E5)	0,36 ± 0,01	74 ± 1	27,0 ± 0,2	0,007 ± 0,001
	T ₂ /T ⁻ (E6)	1,73 ± 0,13	169 ± 3	28,0 ± 0,4	0,081 ± 0,006

Bien que les constantes thermodynamiques soient toujours favorables aux processus de transferts électroniques impliqués, les performances enregistrées sont tout à fait discordantes entre chaque électrolyte. L'électrolyte **E2** conduit à des performances faibles, sans surprise, car ce colorant de petite taille ne génère probablement pas d'état à charges séparées de longue durée de vie. Les résultats obtenus avec les deux électrolytes fondés sur le couple I₃⁻/I⁻ sont similaires. La J_{sc} mesurée est dans les deux cas inférieure à 0,4 mA.cm⁻², tandis que la V_{oc} est également faible, inférieure à 80 mV. Ces électrolytes conduisent donc à une faible efficacité de photoconversion.

Bien que le potentiel rédox du couple T₂/T⁻ (**E6**) soit comparable à celui de I₃⁻/I⁻, **E6** dévoile des performances tout à fait intéressantes en comparaison avec les autres électrolytes employés. En effet, il permet de débiter une J_{sc} de 1,7 mA.cm⁻² pour 170 mV de V_{oc}, multipliant par 12 le rendement de photoconversion global en comparaison des deux électrolytes à l'iode. Ce résultat est confirmé par le spectre IPCE qui dévoile une efficacité sur toute la gamme spectrale de la lumière visible, atteignant encore 5% à 800 nm et presque 10% vers 680 nm, corrélant ainsi le spectre IPCE avec le spectre d'absorption en solution (Figure 88). Même si ces résultats sont relativement faibles, le colorant **S11** est tout de même en mesure de générer une densité de courant au-delà de 800 nm, ce qui est encore rare dans le domaine des p-DSSC.

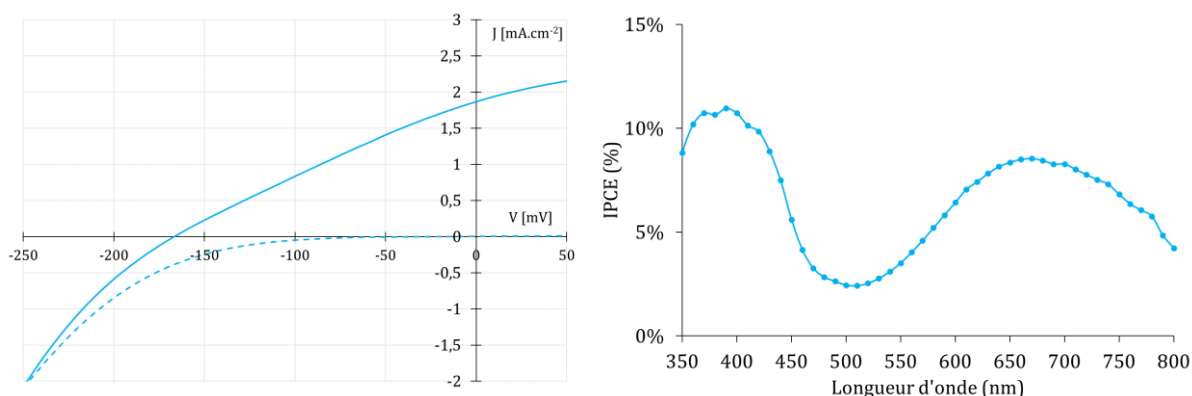


Figure 88 : Courbes $J=f(V)$ (gauche) sous illumination (trait plein) et dans l'obscurité (tirets) et spectre IPCE (droite) enregistrés sur la cellule la plus performante employant l'électrolyte E6.

Le LHE et le rendement d'injection sont similaires dans toutes les conditions testées car il s'agit des mêmes électrodes et du même colorant. Ils ne peuvent donc pas expliquer les différences observées entre les électrolytes à l'iode (**E1** et **E5**) et l'électrolyte **E6**. La distinction se fait donc sur le rendement de récolte des charges. Il est probable que le taux de recombinaison de charges interfaciales soit plus faible pour l'électrolyte **E6** que pour les électrolytes à l'iode (V_{oc} faibles) et surtout que la régénération soit plus efficace dans le cas de **E6**. Des mesures de temps de vie des lacunes dans NiO et du temps de transport par impédance électrochimique permettraient de rationaliser ces résultats.

5 - Conclusions et perspectives

Les résultats apparaissent tout à fait intéressants à plusieurs titres. Premièrement, ils révèlent que l'électrolyte **E6** (T_2/T^-) peut être performant avec certains sensibilisateurs. Deuxièmement, ils mettent en lumière un colorant capable de générer une densité de courant avec les photons de toute la gamme de lumière visible et au-delà dans l'IR, ce qui est plutôt rare pour les colorants tout-organique dans les p-DSSC (Figure 88). Enfin, il s'agit peut-être là du point le plus intéressant, ils révèlent une problématique relativement peu étudiée, à savoir la compatibilité colorant-électrolyte indépendamment des propriétés thermodynamiques. Bien que la pré-association de l'ion triiodure avec les colorants présentant des groupes vinyldicyano soit déjà connue,^[100] il existe peu d'études dans les p-DSSC portant sur la vitesse de régénération et l'efficacité de régénération du colorant en fonction de l'électrolyte. Afin de mieux comprendre le comportement de **S11** avec **E1**, **E5** et **E6**, il semblerait judicieux d'évaluer la cinétique de régénération ainsi que les interactions existantes entre **S11** et les composants de ces électrolytes.

Au vu des résultats photovoltaïques obtenus avec **S11**, il semble pertinent d'examiner plus en profondeur l'utilisation de l'accepteur BTzTD pour les p-DSSC.

C. Nouvelles molécules de type « donneur-accepteur » (D- π -A)

1 - Sensibilisateurs cibles

Dans le but d'étudier plus en avant le nouvel accepteur BTzTD pour les p-DSSC, nous avons imaginé une série de colorants de type « push-pull » utilisant soit le BTzTD soit le BTd comme accepteur afin de comparer les performances et les différences de propriétés de ces deux entités. Dans tous les cas, le groupe donneur repose sur un motif triphénylamine (TPA : **D**) portant les fonctions d'ancrage, qui sera associé à l'accepteur par un connecteur π -conjugué. L'emploi de l'accepteur **A3** (BTzTD) (Figure 89) permet d'anticiper des propriétés d'absorption de lumière vers 700 nm. De plus, le potentiel de réduction du BTzTD est moins cathodique que celui du BTd, induisant une différence en termes de pouvoir électro-attracteur. Les accepteurs **A1** et **A2** sont basés sur le motif BTd et varient par la présence d'un groupe thiophène intercalé entre la partie donneuse et l'accepteur afin d'étudier son influence sur les propriétés photovoltaïques.

Nous avons choisi d'initier une étude portant sur le connecteur π -conjugué par la même occasion. En effet, le connecteur peut influencer sur le moment dipolaire du colorant, la vectorialisation des charges, le coefficient d'extinction molaire, la position des bandes d'absorption, la durée de vie de l'état à charges séparées... Nous avons choisi d'étudier des connecteurs ayant déjà prouvé leur efficacité par le passé : le fluorène (**C1**)^[162,178] et les oligothiophènes (**C2**).^[163,179] Ainsi, cinq nouvelles molécules ont été conçues résultant de l'association d'un donneur triphénylamine, d'un connecteur π -conjugué et d'un accepteur (**D- π -A**). Les molécules synthétisées reposent sur les associations suivantes : **D-C1-A1**, **D-C1-A2**, **D-C1-A3**, **D-C2-A2** et **D-C2-A3** (Figure 89).

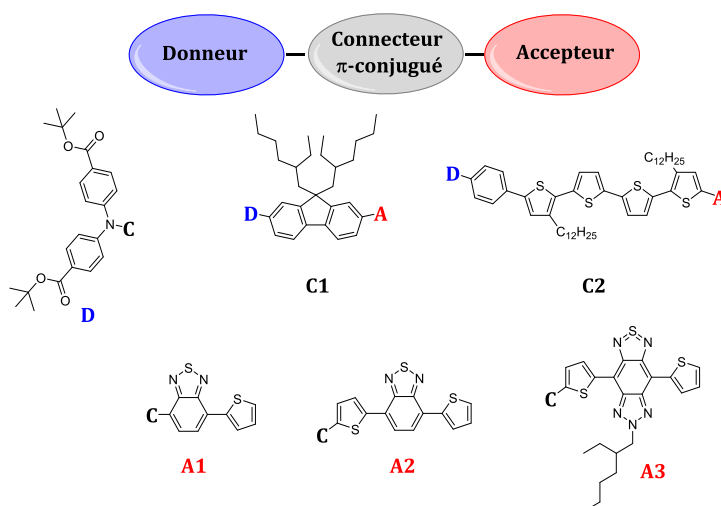


Figure 89 : Structures des groupes donneur (**D**), connecteurs π -conjugués (**C1** et **C2**) et accepteurs (**A1**, **A2** et **A3**) envisagés comme cibles.

2 - Synthèse des sensibilisateurs S12, S13, S14, S15 et S16

Les sensibilisateurs cibles sont composés de trois parties distinctes : un donneur, un connecteur π -conjugué et un accepteur. La stratégie de synthèse employée consiste à préparer les différentes briques moléculaires dans le but de les associer par couplage croisé dans une synthèse convergente. Les variations de structure se tenant uniquement sur le connecteur et l'accepteur, il a été choisi de coupler le donneur et le connecteur en début de synthèse. De plus, en prévision de la troisième partie de ce chapitre, nous avons opté pour un couplage croisé de type Stille en introduisant un groupement stannylé sur l'accepteur et un halogène réactif sur le synthon donneur-connecteur (D- π).

a. Synthon D- π

Grâce au travail réalisé dans le Chapitre II, la synthèse du composé **II-10** a été mise au point. Le premier synthon donneur **IV-9** peut donc être obtenu par couplage de Buchwald-Hartwig entre le fluorène biséthylhexyle dibromé commercial et le produit **II-10** (Schéma 29). Cette réaction étant statistique, le fluorène dibromé est introduit en excès (2 équivalents) afin de favoriser la formation du produit de monocouplage. En réutilisant les conditions développées dans le Chapitre II ($\text{Pd}(\text{dba})_2$, XPhos), l'intermédiaire **IV-9** est isolé avec un rendement modeste de 32% (par rapport à l'amine). Ce faible rendement s'explique par la formation d'un produit secondaire issu de deux couplages successifs (isolé avec un rendement de 58%).

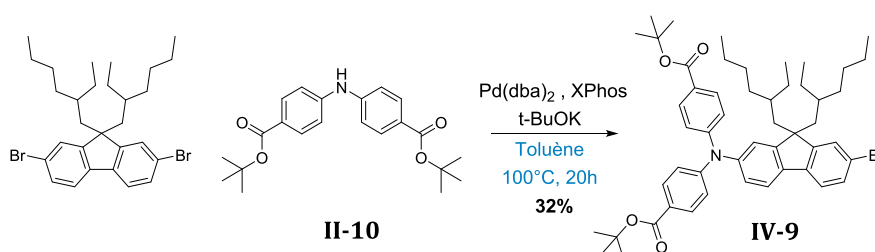


Schéma 29 : Synthèse de l'intermédiaire **IV-9** par couplage de Buchwald-Hartwig.

La synthèse du donneur **IV-10** peut être réalisée de plusieurs manières à partir du quaterthiophène didodécyle commercial (**B**) (Schéma 30). Un couplage croisé classique de type Suzuki-Miyaura ou Stille nécessite la fonctionnalisation du quaterthiophène, au minimum par un halogène. Or, nous avons vu dans le Chapitre III que la méthodologie de couplage croisé entre un thiophène halogéné et un thiophène non fonctionnalisé pouvait être très efficace (activation C-H). Gorelsky *et al.* décrivent très bien cette méthodologie générale.^[153] L'emploi du précatalyseur adapté $[2'\text{-Pd}(\text{PCy}_3)\text{Cl-2-aminobiphenyl}]$ permet le couplage de la triphénylamine **II-5** (dont la synthèse a été présentée dans le Chapitre II) et du quaterthiophène (**B**) et donc l'obtention du fragment donneur **IV-10** avec un rendement de l'ordre de 65%. Cette étape permet l'économie de deux étapes de synthèse : la fonctionnalisation du quaterthiophène ainsi que l'étape de borylation de la triphénylamine. De plus, cela montre la souplesse de cette méthodologie avec des substrats variés. La fonctionnalisation du thiophène terminal par un halogène est ensuite réalisée par une séquence mercuration/iodation en présence de caproate de mercure et addition d'iode moléculaire

selon une méthode développée spécifiquement pour les oligothiophènes dans le groupe de Bauerle (Schéma 30).^[179,180]

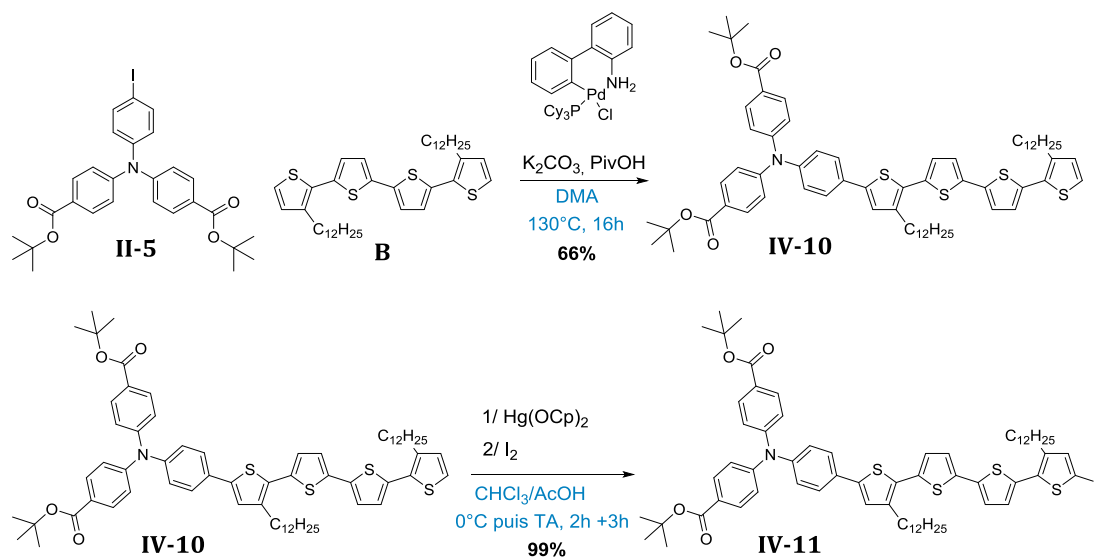


Schéma 30 : Préparation en deux étapes du synthon électrodonneur IV-11 par une réaction de couplage C-H et une séquence réactionnelle mercuration/iodation.

b. Synthon électroaccepteur

Les trois groupes accepteurs étudiés dérivent du même produit initial benzothiadiazole (BTD) dibromé **IV-1** (Schéma 31). Les intermédiaires clé **IV-13** et **IV-16** sont obtenus après un couplage de Stille entre **IV-1** et le 2-tributylstannane thiophène. Plusieurs purifications par colonne chromatographique permettent d'obtenir le composé **IV-12**. Ce dernier est ensuite mis en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et d'hexaméthyledistannane pour donner **IV-13**. L'intermédiaire **IV-14** est facilement isolé après une double réaction de Stille. La bromation du composé **IV-14** donne accès, après une autre purification délicate, à l'intermédiaire **IV-15**. Une réaction de stannylation a été utilisée pour fonctionnaliser ce dérivé du benzothiadiazole (BTD) et le rendre réactif dans une réaction de Stille. Il est important de noter l'instabilité au contact de la silice du composé **IV-16** par rapport à **IV-13**. En effet, il est nécessaire de neutraliser la silice par addition de triéthylamine dans l'éluant pour réaliser la purification de ce produit sur colonne de silice.

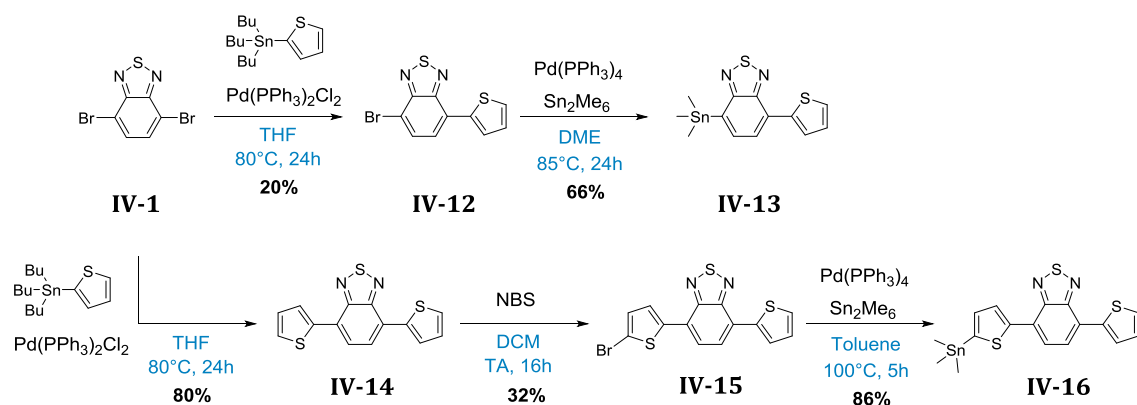


Schéma 31 : Préparation des synthons IV-13 et IV-16.

IV-17 peut être isolé après une réaction de stannylation pallado-catalysée entre **IV-7** et l'hexaméthylestannane (Schéma 32). De la même manière que **IV-16**, **IV-17** est instable en milieu légèrement acide et nécessite donc l'addition de triéthylamine dans l'éluant afin de neutraliser la phase stationnaire. Cette précaution permet d'obtenir le réactif voulu avec un rendement quantitatif.

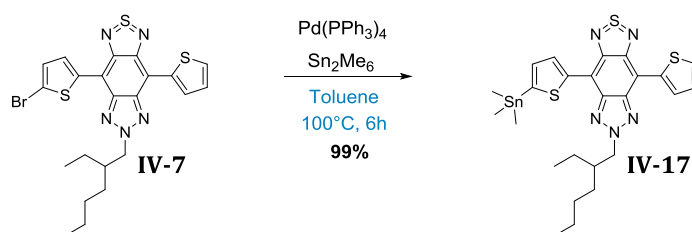


Schéma 32 : Préparation du dérivé stannylé IV-17.

c. Couplages entre les synthons D- π et les accepteurs

Une fois en possession des briques moléculaires souhaitées, un couplage de Stille dans des conditions classiques (utilisant le catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dans le toluène à 100 °C) entre le donneur **IV-9** et les accepteurs **IV-16** et **IV-17** permet d'obtenir respectivement les intermédiaires **IV-19** et **IV-20** (Schéma 33). Le couplage de **IV-13** avec **IV-9** a nécessité quelques modifications par rapport aux conditions précitées. La stabilité de la liaison C-Sn dans le cas de **IV-13** a été soulignée dans le paragraphe précédent, ce qui rend sa purification sur silice plus aisée. En revanche, elle handicape sérieusement sa réactivité comme en témoigne l'étape de couplage avec les synthons donneurs. En effet, l'emploi des mêmes conditions réactionnelles que pour les autres accepteurs conduit à la dégradation partielle des réactifs au cours de la réaction.

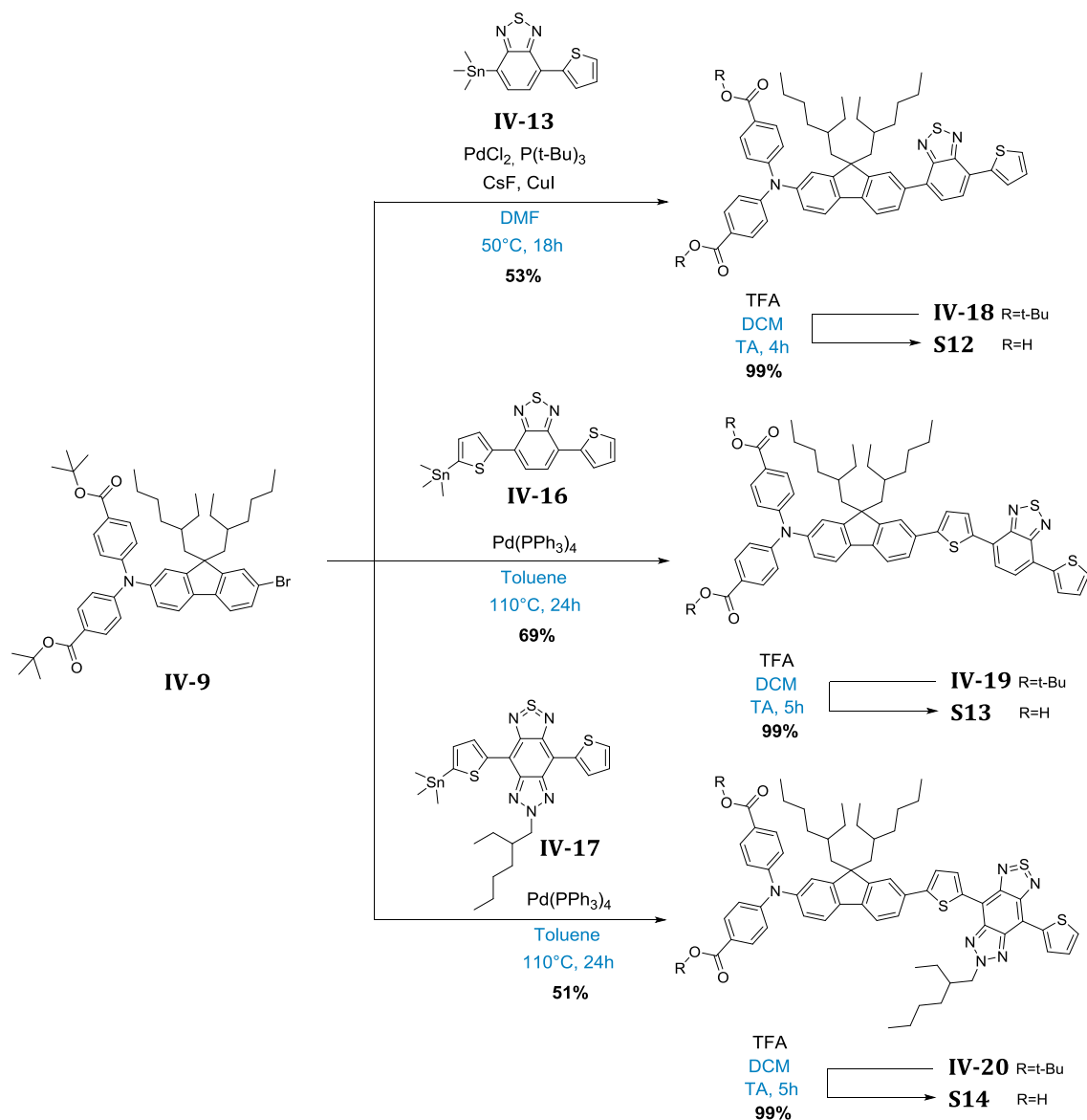


Schéma 33 : Préparation des sensibilisateurs S12, S13 et S14.

Il est connu que certains arylstannanes sont peu réactifs.^[181] Les effets électroniques peuvent jouer un rôle très important dans cette réactivité. De plus, la présence en ortho de groupements encombrants est un frein à la réaction de Stille et peut entraîner une chute importante du rendement de la réaction. Dans le cas préalablement cité, les effets électroniques et les effets stériques s'ajoutent pour rendre l'étape de transmétalement délicate dans des conditions classiques (catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dans le toluène à 100°C). De plus, l'halogénure d'aryle riche en électrons n'est pas activé, ce qui rend l'étape d'addition oxydante lente. Cette problématique a été étudiée par Mee *et al.* qui décrivent l'emploi synergique d'un sel de CuI et d'une source de fluorure.^[181] L'association de ces deux réactifs pris individuellement a déjà prouvé son efficacité pour stimuler la réactivité lors d'un couplage de Stille (l'ajout de CuI peut être particulièrement efficace dans certains cas).^[182] Cependant leur association conduit à de bien meilleurs résultats dans les cas difficiles. Le Schéma 34 reprend les hypothèses de mécanisme proposées par Mee *et al.* adaptées au cas de la réaction de Stille entre le fragment donneur **IV-9** et l'arylstannane **IV-13**.

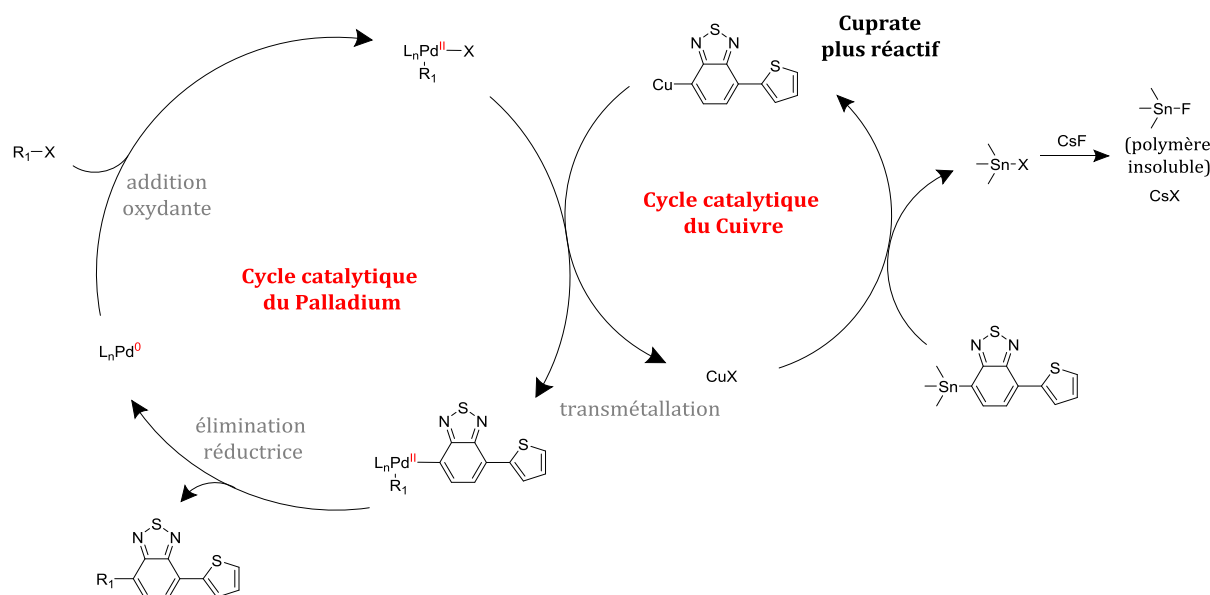


Schéma 34 : Hypothèse de mécanisme pour l'emploi synergique de sel de cuivre et de fluorure dans la réaction de Stille.

Le cycle catalytique proposé repose sur la formation d'un organocuprate plus réactif que l'organostannane de départ. Sa formation résulterait d'une réaction de transmétallation entre l'arylstannane et le sel de cuivre (I) présent dans le milieu réactionnel. Le sel de fluorure interviendrait par réaction avec l'halogénure de triméthylétain issu de la réaction de transmétallation pour former le fluorure de triméthylétain (tributylétain dans l'article de Mee *et al.*).^[181] Ce sous-produit insoluble permettrait alors de déplacer l'équilibre de formation de l'organocuprate pour augmenter sa concentration en solution et ainsi sa réactivité avec l'intermédiaire palladié issu de l'addition oxydante de **R₁-X** sur le palladium.

Les molécules cibles possédant un connecteur quaterthiophène ont pu être synthétisées par réaction de Stille, selon une méthodologie similaire à celle employée précédemment. Seuls les synthons arylstannanes **IV-13** et **IV-17** ont été couplés au donneur iodé **IV-11** (Schéma 35). Il est en effet probable que l'ajout d'un groupe thiophène supplémentaire au sein du connecteur, qui en contient déjà quatre, impacterait peu les propriétés optiques et électrochimiques. Le produit issu du couplage de **IV-11** et **IV-16** a donc été écarté des cibles synthétiques.

IV-21 a été préparé avec un rendement de 38% en utilisant l'association synergique de l'iodure de cuivre et du fluorure de césium en plus du catalyseur palladié propre à la réaction de Stille. Des conditions réactionnelles plus classiques ($\text{Pd(PPh}_3)_4$ dans le toluène) ont permis d'isoler **IV-22** (Schéma 35).

Ces deux précurseurs (**IV-21** et **IV-22**) ont ensuite pu être facilement déprotégés par action de l'acide trifluoroacétique pour obtenir les nouveaux sensibilisateurs **S15** et **S16**.

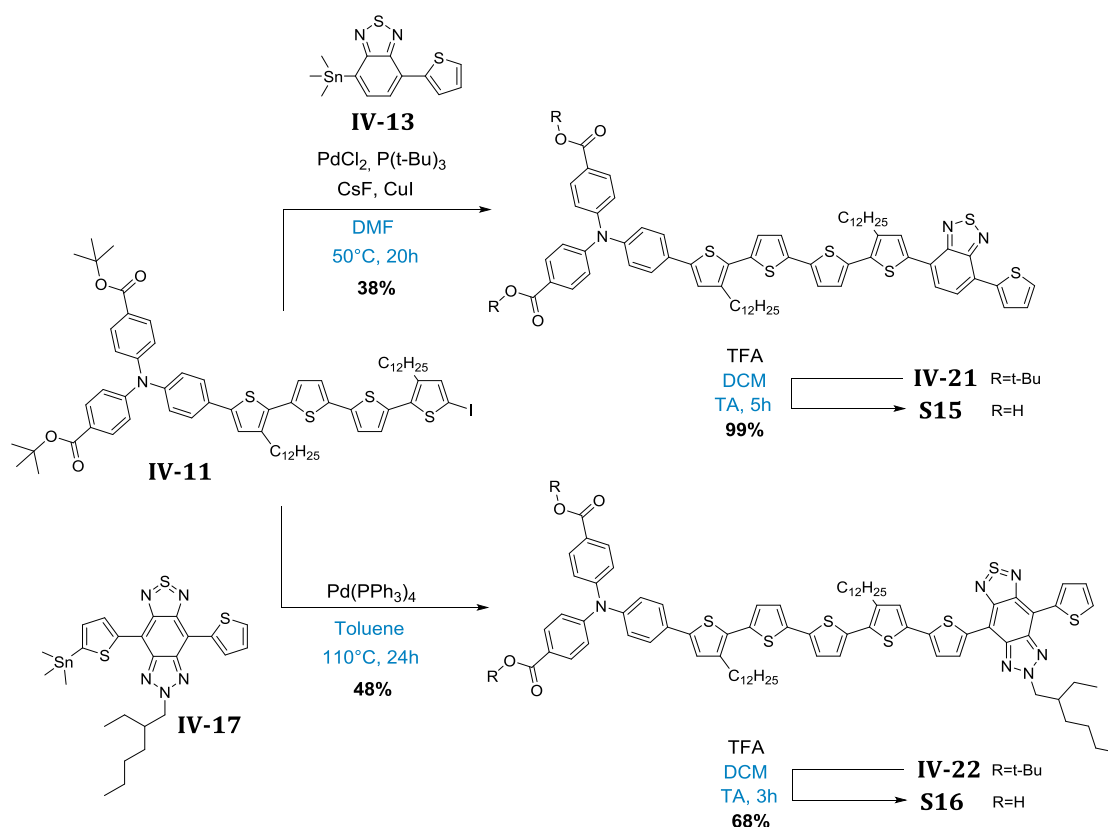


Schéma 35 : Préparation des sensibilisateurs S15 et S16.

3 - Etude des propriétés d'absorption et d'émission

Afin de mieux comprendre et comparer les propriétés de ces nouveaux sensibilisateurs, une étude des propriétés d'absorption et d'émission des sensibilisateurs **S12**, **S13**, **S14**, **S15** et **S16** (Figure 90) a été réalisée.

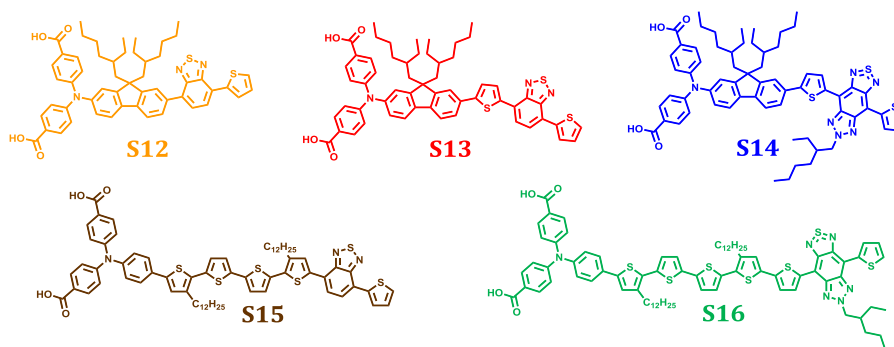


Figure 90 : Structure des sensibilisateurs S12, S13, S14, S15 et S16.

Les spectres d'absorption et d'émission des molécules étudiées ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 91 et Figure 92). Les propriétés spectroscopiques sont reportées dans le Tableau 28 et le Tableau 29.

a. Sensibilisateurs S12, S13 et S14 : connecteur fluorène

Les spectres d'absorption UV-Visible de **S12** et **S13** en solution sont comparables à ceux de molécules similaires reportés dans la littérature.^[183,184]

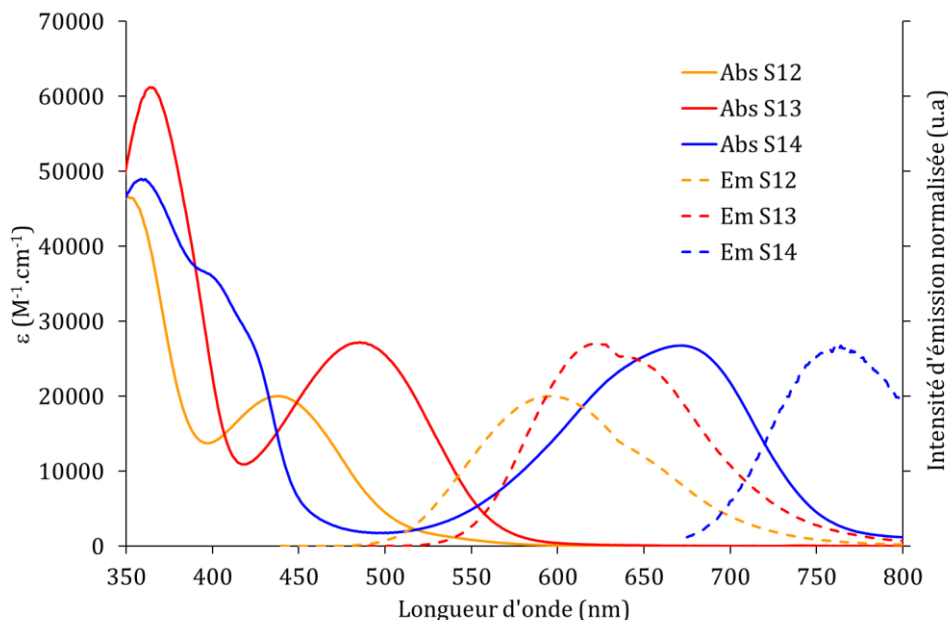


Figure 91 : Spectres d'absorption (trait plein) et spectres d'émission normalisés (tirets) de S12 (orange), S13 (rouge), S14 (bleu) excités à leur maximum d'absorption dans le visible enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

Les trois sensibilisateurs présentent deux bandes d'absorption principales. La première est située à plus haute énergie dans la partie UV du spectre et est centrée entre 350 et 370 nm pour **S12** et **S13** et un épaulement apparaît pour **S14** allant jusqu'à 450 nm. Il s'agit probablement d'une bande liée à la transition $\pi-\pi^*$ localisée sur la TPA et le fluorène. L'intensité de cette bande varie entre 45000 et 60000 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Une seconde bande de plus basse énergie apparaît dans la partie visible du spectre d'absorption. Celle-ci est intense et large et son maximum est situé à 440 nm dans le cas de **S12**, 490 nm dans le cas de **S13**, et autour de 670 nm pour **S14**. Cette bande peut être attribuée à une transition $\pi-\pi^*$ avec un caractère de transfert de charge pour **S12** et **S13** (cf calculs quantiques). La bande d'absorption autour de 650 nm (ayant pour coefficient d'extinction molaire 26800 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour **S14** est associée à la transition $\pi-\pi^*$ localisée sur le groupe chomophorique BTzTD. Il faut ici noter le décalage bathochrome important de cette bande d'absorption (environ 50 nm) entre **S12** et **S13** suite à l'extension du système π -conjugué par l'addition d'un seul groupe thiophène (seule différence entre **S12** et **S13**). Ce décalage bathochrome s'accompagne d'une hausse du coefficient d'extinction molaire qui dépasse 27000 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour **S13** contre seulement 20000 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour **S12**. Dans le but de concevoir des colorants efficaces sur une large gamme de longueurs d'onde, ce point est très positif. **S14** présente la particularité de posséder un épaulement intense vers 400 nm qui se prolonge au-delà de 450 nm. Cette bande associée à la bande d'absorption liée au BTzTD explique la couleur vert-bleu de **S14** en solution. Dans le but d'accroître l'efficacité de la collecte de photons, cet aspect est particulièrement intéressant.

Tableau 28 : Propriétés spectroscopiques de S12, S13 et S14 enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K.

Colorants	λ_{abs} (ϵ) [nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{inter}}^{\text{b}}$ [nm]	E_{0-0}^{c} [eV]
S12	438 (20000) 352 (46600)	596	515	2,41
S13	485 (27100) 364 (61200)	621	557	2,23
S14	672 (26800) 359 (48900)	764	720	1,72

a) longueur d'onde d'excitation correspondante au λ_{max} d'absorption du sensibilisateur. b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission. c) Calculé selon l'équation $E_{0-0}=1240/\lambda_{\text{inter}}$.

L'étude des spectres d'émission enregistrés à température ambiante dans le dichlorométhane montre tout d'abord que les composés **S12** et **S13** présentent une fluorescence plus intense que celle de **S14** (après excitation sur la bande d'absorption de plus basse énergie). **S12** et **S13** génèrent une bande de fluorescence de structure complexe (au regard des épaulements observés sur la Figure 91). Leur maxima d'émission se situent respectivement à 596 et 621 nm.

Bien que plus faible en intensité que celles observées pour **S13** et **S14**, la bande d'émission de **S14** est localisée autour de 770 nm. L'ensemble de ces informations spectroscopiques permet de déterminer le gap optique associé à chaque molécule.

b. Sensibilisateurs S15 et S16 : connecteur oligothiophène

Les spectres d'absorption des deux sensibilisateurs possédant un connecteur quaterthiophène **S15** et **S16** révèlent tous les deux trois bandes d'absorption distinctes. Les bandes aux plus hautes énergies (autour de 360 nm avec un coefficient d'extinction molaire entre 40000 et 50000 M⁻¹.cm⁻¹) sont imputables à une transition de type π - π^* localisée sur la partie TPA de la molécule. Elles sont en effet comparables à celles observées pour les sensibilisateurs **S12**, **S13** et **S14**. La seconde bande à 413 nm et 433 nm, pour **S15** et **S16** respectivement, est probablement associée à plusieurs contributions. L'enchaînement quaterthiophène présente à lui seul une bande intense vers 400 nm.^[185] Les contributions de transitions liées aux transferts de charges peuvent venir s'ajouter à cette bande.

La troisième bande, de plus basse énergie, est quant à elle imputable à une transition $S_0 \rightarrow S_1$. Dans le cas de **S15**, cette bande est visible autour de 500 nm ce qui explique la couleur rouge sombre de **S15** en solution. Le spectre de **S16** montre une bande liée à la transition de type π - π^* localisée sur le BTzTD à 685 nm assez intense ($\epsilon= 30000$ M⁻¹.cm⁻¹), de manière similaire à ce qui a été observé pour **S14** et **S11**.

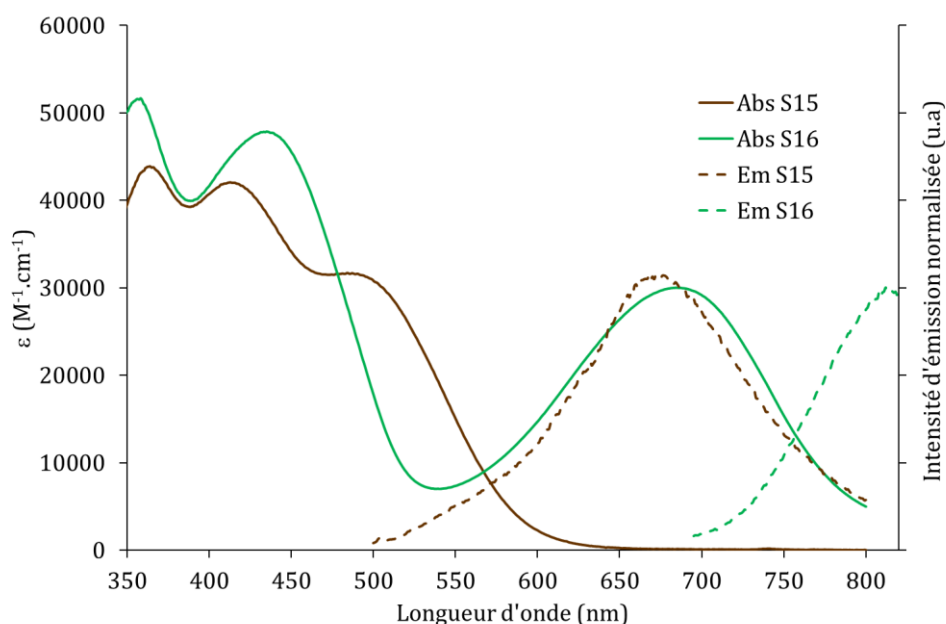


Figure 92 : Spectres d'absorption (trait plein) et spectres d'émission normalisés (tirets) de S15 (marron) et S16 (vert) enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

Ces deux sensibilisateurs sont faiblement fluorescents. Les spectres d'émission enregistrés dans le dichlorométhane montrent des bandes de fluorescence à 673 et 812 nm pour **S15** et **S16** respectivement. La zone de sensibilité du fluorimètre utilisé pour l'enregistrement des spectres d'émission empêche de dévoiler complètement le spectre d'émission de **S16** mais laisse quand même deviner la longueur d'onde au maximum d'intensité de fluorescence.

Le déplacement de Stokes de **S15** prend une valeur très importante (186 nm), ce qui traduit une énergie de réorganisation importante entre l'état fondamental et l'état excité. Cela peut témoigner d'un transfert de charge sur une longue distance (compatible avec la grande taille de la molécule) suivi par une importante réorganisation de la géométrie à l'état excité.

Tableau 29 : Propriétés spectroscopiques de S15 et S16 enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K.

Colorants	λ_{abs} (ϵ) [nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ_{em}^a [nm]	λ_{inter}^b [nm]	E_{0-0}^c [eV]
S15	487 (31700) 413 (42000) 364 (43900)	673	571	2,17
S16	685 (30000) 433 (47800) 358 (51700)	812	757	1,64

a) longueur d'onde d'excitation correspondante au λ_{max} d'absorption dans le visible du sensibilisateur. 487 nm pour **S15** et 685 nm pour **S16** b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission. c) Calculé selon l'équation $E_{0-0}=1240/\lambda_{\text{inter}}$.

4 - Electrochimie

Le comportement électrochimique de **S12**, **S13**, **S14**, **S15** et **S16** a été évalué par voltampérométrie cyclique, voltammétrie différentielle pulsée et voltammétrie à vague carrée dans les mêmes conditions que **S11**. La Figure 93 présente les voltampérogrammes cycliques de ces sensibilisateurs. Le Tableau 3 résume les données électrochimiques des sensibilisateurs **S12**, **S13**, **S14**, **S15** et **S16**. Il faut noter que tous les voltamogrammes présentent une vague de réduction irréversible mal définie attribuée soit à la présence d'oxygène résiduel soit à la réduction des protons des acides carboxyliques.

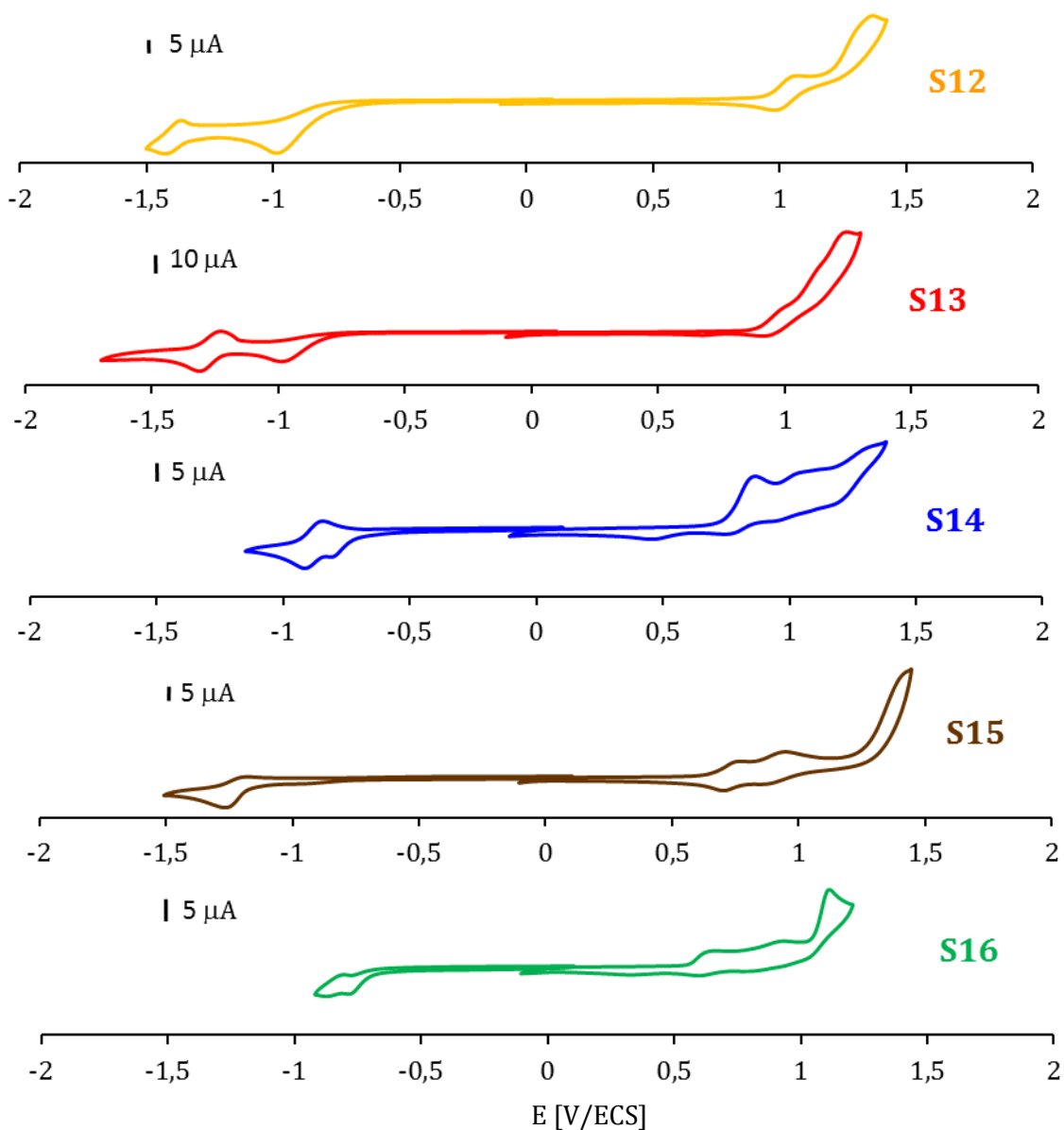


Figure 93 : Voltampérogrammes cycliques des sensibilisateurs S12, S13, S14, S15 et S16 dans une solution de TBAPF₆ (0,1 M) dans un mélange DCM/DMF (95/5, v/v) à température ambiante. Les potentiels sont référencés par rapport à l'ECS et la vitesse de balayage est de 100 mV.s⁻¹.

Tableau 30 : Données électrochimiques de S12, S13, S14, S15 et S16 par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS).

Colorants	$E_{1/2} (S^+/S)$ [V]	$E_{1/2} (S/S^-)$ [V]	$E (S^*/S^-)^a$ [V]
	/ ΔE [mV]	/ ΔE [mV]	
S12	1,01 (90)	-1,40 (110)	1,01
S13	0,95 (70)	-1,29 (80)	0,94
S14	0,89 ^b	-0,88 (60)	0,84
S15	0,71 (60)	-1,23 (120)	0,94
S16	0,63 (80)	-0,83 (100)	0,81

a) Calculé selon l'équation : $E(S^*/S^-) = E_{1/2}(S/S^-) + E_{0-0}$. b) Processus non réversible, potentiel de pic.

Au regard des potentiels d'oxydation des sensibilisateurs **S12** et **S13**, il est possible de conclure que l'orbitale HOMO est peu influencée par la présence d'un groupe thiophène intercalé entre le connecteur fluorène et l'accepteur BTd. En effet, seule une variation de 0,05 V est observée entre le premier potentiel d'oxydation de **S12** et celui de **S13**. En revanche, le potentiel d'oxydation de **S14** est moins positif que celui de **S12** et **S13** et non réversible. Ce processus est attribué à l'oxydation du BTzTD et suivi immédiatement de l'oxydation du groupe TPA (1,0 V/ECS). Les différences sont plus marquées en réduction. **S12** présente un potentiel de réduction à -1,40 V/ECS contre -1,29 V/ECS pour **S13**. La présence du groupe thiophène influence donc l'orbitale LUMO de ces molécules en augmentant la conjugaison. **S14** se distingue de **S12** et **S13** par une vague de réduction réversible attribuée à la réduction du BTzDT à -0,88 V/ECS. Ce potentiel de réduction moins cathodique que celui de **S12** ou **S13** met en lumière le caractère accepteur fort du BTzTD par rapport à celui du BTd.

S15 et **S16** offrent des potentiels d'oxydation semblables voisins de 0,65 V/ECS. Ces processus sont probablement centrés sur le quaterthiophène d'où la faible variation observée. Une seconde vague d'oxydation est attribuée à l'oxydation du groupe TPA (autour de 1,0 V/ECS). Les potentiels de réduction mesurés pour **S15** et **S16** (respectivement -1,23 V/ECS et -0,83 V/ECS) dépendent de l'accepteur et sont comparables à ceux obtenus avec **S13** et **S14**, mettant en lumière le faible effet des connecteurs π -conjugués sur l'accepteur.

5 - Calculs quantiques

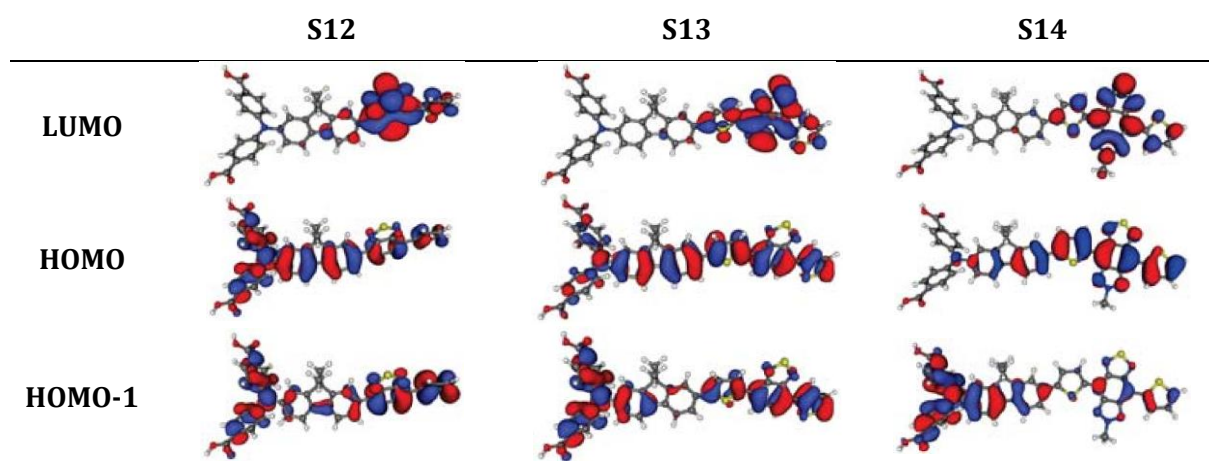
Les colorants synthétisés **S12**, **S13**, **S14**, **S15** et **S16** ont été étudiés par le Professeur Denis Jacquemin et le Docteur Arnaud Fihey (Laboratoire CEISAM, Université de Nantes) par simulation théorique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les propriétés de l'état fondamental et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) pour les propriétés de l'état excité. Le Tableau 31 regroupe les paramètres importants résultant de ces calculs.

Tableau 31 : Longueurs d'onde des transitions et forces d'oscillateur associées, énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, moments dipolaires à l'état fondamental, distances de transfert de charge et charges transférées calculés par TD-DFT.

Colorants	$\lambda_{\max}$ (f)	Composition de $S_0 \rightarrow S_1$	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ_0 (D)	d_{CT} (Å)	q_{CT} (e)
S12	422 (0,87); 336 (0,67); 302 (0,39); 282 (0,17)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (55%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (41%)	-6,75	-1,80	4,61	1,50	0,60
S13	474 (1,12); 352 (0,98); 337 (0,66); 317 (0,34)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (72%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (23%)	-6,58	-1,96	6,44	2,42	0,58
S14	674 (0,89); 394 (0,42); 355 (1,06); 337 (0,65)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (94%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (5%)	-6,26	-2,54	6,34	1,75	0,52
S15	503 (1,75); 413 (0,97); 352 (0,24); 336 (0,64)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (63%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (21%)	-6,29	-1,99	9,56	3,33	0,58
S16	703 (1,21); 459 (1,37); 413 (0,76); 336 (0,63)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (78%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (17%)	-6,09	-2,58	8,95	2,79	0,54

Conformément aux spectres d'absorption expérimentaux, la bande d'absorption de plus basse énergie de **S12** et **S13** a été calculée entre 450 et 500 nm, et autour de 680 nm pour **S14** (Tableau 31 et Tableau 32). L'ordre des maxima des longueurs d'onde est cohérent (**S14**>**S13**>**S12**). Pour chaque sensibilisateur, les bandes d'absorption dans le visible correspondent à une transition HOMO $\rightarrow$ LUMO majoritairement (seulement 55% pour **S12**), avec une contribution significative d'une transition HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (excepté pour **S14**). L'orbitale HOMO de **S12** et **S13** est partiellement localisée sur la partie triphénylamine, ce qui est favorable pour assurer le couplage électronique avec fonction d'onde de la bande de valence du NiO et favoriser l'injection (Tableau 32). En revanche, cette propriété est moins marquée pour **S14**, prédisant une étape d'injection moins favorable pour ce colorant. Pour **S12**, **S13** et **S14**, l'orbitale LUMO est localisée sur l'accepteur et bien isolée de la TPA, ce qui est bénéfique pour éviter les recombinaisons de charges géminées. La charge transférée au cours de la transition est similaire pour ces trois sensibilisateurs mais la distance du transfert de charge et donc la vectorialisation des charges est maximale pour **S13** (Tableau 31).

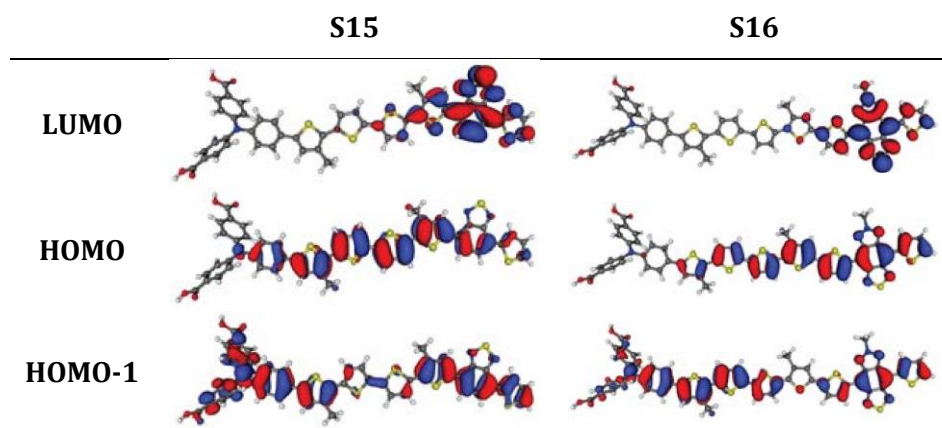
Tableau 32 : Représentation de la géométrie et de la localisation des orbitales frontières de S12, S13 et S14.



Les bandes d'absorption de **S15** et **S16** prédites par le calcul (Tableau 31) sont conformes à celles observées expérimentalement (autour de 500 et 700 nm respectivement). Elles correspondent à des transitions HOMO→LUMO majoritairement. Les orbitales HOMO de ces deux colorants sont localisées majoritairement sur le quaterthiophène et assez peu sur la TPA (Tableau 33), ce qui n'est pas favorable à l'injection de lacunes dans le NiO. Les orbitales LUMO sont localisées sur l'accepteur, ce qui est propice à une régénération efficace. La charge transférée lors de la transition est similaire pour ces deux sensibilisateurs et la distance de transfert de charge (3 Å), associée à un moment dipolaire important (9 D) ont pu être calculés. Ces informations montrent les bonnes propriétés de vectorialisation de charges de ces deux molécules.

Le moment dipolaire et la distance de transfert de charges sont plus élevés pour les colorants possédant le connecteur quaterthiophène montrant la vectorialisation favorable au sein de ces molécules de taille importante. Cependant, il faut aussi noter que le quaterthiophène conduit à délocaliser l'orbitale HOMO sur le centre de la molécule, ce qui est néfaste pour l'injection. La présence du BTzTD conduit à la même finalité. Ces conclusions, traduisant des différences importantes de comportement, sont à garder en mémoire pour la suite de l'étude.

Tableau 33 : Représentation de la géométrie et de la localisation des orbitales frontières de S15 et S16.



Une molécule de type « push-pull » efficace devrait avoir sa HOMO proche de la fonction d'ancrage et sa LUMO sur l'accepteur. Ici, le fort caractère accepteur (notamment du BTzTD) et la désactivation de la triphénylamine par les acides carboxyliques font que la transition principale a lieu majoritairement entre le connecteur et l'accepteur au lieu de se tenir entre la TPA et l'accepteur. La vectorialisation des charges lors de la transition électronique est donc plus faible.

6 - Paramètres thermodynamiques

Les enthalpies libres d'injection de lacunes électroniques dans la bande de valence de NiO et enthalpies libres de régénération ont été calculées pour les électrolytes **E1**, **E2**, **E5** et **E6** (Tableau 34) grâce aux mesures électrochimiques et spectroscopiques et aux équations donnant accès aux valeurs d'enthalpie libre de Gibbs de transfert électronique simplifiées (cf Chapitre I).

Tableau 34 : Enthalpies d'injection et de régénération calculées pour un médiateur rédox triiodure/iodure, complexe de cobalt trisbipyridine III/II ou disulfure/thiolate.

Colorants	ΔG_{inj}^a [eV]	$\Delta G_{reg}(I_3^-/I_2^-)^b$ [eV]	$\Delta G_{reg}(Co^{III}/Co^{II})^c$ [eV]	$\Delta G_{reg}(T_2/T^-)^c$ [eV]
S12	-0,71	-1,08	-1,61	-1,65
S13	-0,64	-0,97	-1,50	-1,54
S14	-0,54	-0,56	-1,09	-1,13
S15	-0,64	-0,91	-1,44	-1,48
S16	-0,51	-0,51	-1,04	-1,08

a) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{inj} = E_{BV}(NiO) - E_{Red}(S^*/S^-)$ avec $E_{BV}(NiO) = 0,30$ V/ECS.^[101] b) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(I_3^-/I_2^-)$ avec $E(I_3^-/I_2^-) = -0,32$ V/ECS.^[137] c) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(Co^{III}/Co^{II})$ avec $E(Co^{III}/Co^{II}) = 0,21$ V/ECS.^[102] Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(T_2/T^-)$ avec $E(T_2/T^-) = 0,25$ V/ECS.^[177]

Les processus d'injection pour chaque colorant sont très exergoniques. Les ΔG sont largement inférieurs à -300 meV et relativement semblables (entre -0,51 eV et -0,71 eV). De même, les processus de régénération sont pour chaque colorant et chaque électrolyte thermodynamiquement favorables. Il est cependant à noter que les sensibilisateurs **S14** et **S16** présentent des enthalpies libres de régénération moins exergoniques en raison d'un potentiel de réduction moins négatif de l'accepteur BTzTD.

7 - Dispositifs et caractérisations photovoltaïques

Les performances des nouveaux sensibilisateurs présentés **S12**, **S13**, **S14**, **S15** et **S16** ont été évaluées en dispositif p-DSSC dans les mêmes conditions que celles décrites pour **S11** dans le début de ce chapitre.

a. Electrolyte à base d'iode

Electrolyte **E1**

Le Tableau 35 résume les performances photovoltaïques mesurées avec les colorants **S12**, **S13**, **S14**, **S15** et **S16** avec l'électrolyte **E1**. La Figure 94 présente les spectres IPCE correspondant à ces mesures. Les performances globales enregistrées dans ces conditions apparaissent assez faibles quel que soit le colorant puisque la densité de courant débitée n'excède pas $1,12 \text{ mA.cm}^{-2}$. Il est toutefois possible de noter que **S12**, **S13** et **S15** se détachent des colorants **S14** et **S16**. L'ordre des performances enregistrées est le suivant : **S13**~**S12**>**S15**>**S14**>**S16**. L'usage de l'électrolyte **E1** semble à proscrire avec le BTzTD (de même que déjà observé pour **S11**). De plus, en confrontant les colorants possédant le même accepteur (BTD pour **S12**, **S13** et **S15** et BTzTD pour **S14** et **S16**), il apparaît clair que le connecteur fluorène permet d'accroître les performances photovoltaïques par rapport au connecteur quaterthiophène. Ceci est probablement lié à la localisation de l'orbitale HOMO sur la triphénylamine, favorisant le mélange de la HOMO avec la fonction d'onde de NiO et donc le transfert électronique de NiO vers le colorant (injection de lacune dans NiO).

Tableau 35 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S12, S13, S14, S15 et S16 et l'électrolyte E1. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m^{-2}).

Colorants	$J_{sc} [\text{mA.cm}^{-2}]$	$V_{oc} [\text{mV}]$	FF [%]	η [%]
S12	$0,95 \pm 0,02$	79 ± 3	$33,7 \pm 0,2$	$0,025 \pm 0,001$
S13	$1,12 \pm 0,04$	73 ± 1	$32,1 \pm 0,2$	$0,026 \pm 0,001$
S14	$0,50 \pm 0,04$	56 ± 3	$31,5 \pm 0,4$	$0,009 \pm 0,001$
S15	$0,74 \pm 0,07$	72 ± 9	$32,8 \pm 1,7$	$0,017 \pm 0,004$
S16	$0,29 \pm 0,01$	63 ± 2	$33,9 \pm 0,3$	$0,006 \pm 0,001$

Les spectres IPCE permettent de confirmer et d'appuyer ces conclusions. Les spectres des sensibilisateurs **S12**, **S13** et **S15** permettent de constater une forte bande entre 350 et 400 nm ainsi que les bandes correspondant aux différentes bandes d'absorption en solution de ces colorants (respectivement autour de 450 nm, 500 nm et une large bande allant au-delà de 650 nm pour **S15**). La comparaison de ces courbes permet de visualiser clairement l'ordre des densités de courant mesurées. En effet, la courbe liée à **S13** surpasse en tout point celle liée à **S12**. Ces deux courbes sont toujours au-dessus de celle liée à **S15** sauf à partir d'environ 520 nm. Les valeurs d'IPCE (λ) sont alors déjà inférieures à 4%. **S14** et **S16**, quant à eux, présentent des courbes similaires avec de « fortes » valeurs d'IPCE ($\approx 10\%$) entre 350 et 400 nm suivies d'une décroissance rapide. Une autre bande de faible intensité (1%) est observable vers 650 nm pour **S14**. Cette dernière peut être attribuée à la bande d'absorption du BTzTD. Il faut noter ici la bande observée entre 350 et 400 nm probablement due majoritairement à la contribution de l'anion triiodure. Dans le cas de **S16**,

il s'agit même de la seule bande observable sur le spectre IPCE. Cet électrolyte semble donc peu adapté à cette famille de colorant de type « donneur-accepteur ».

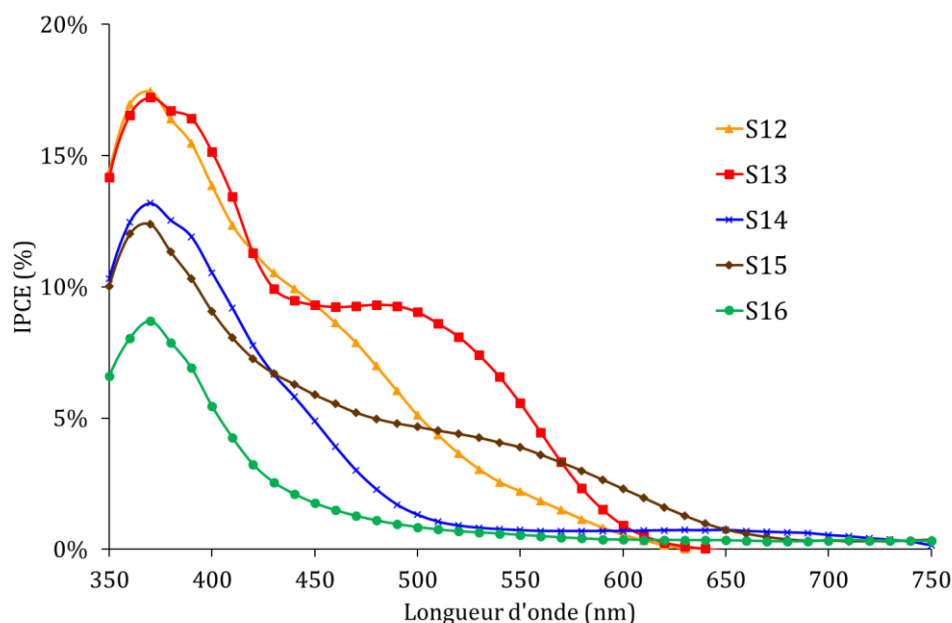


Figure 94 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S12 (orange), S13 (rouge), S14 (bleu), S15 (marron) et S16 (vert) utilisant l'électrolyte E1.

Les électrodes de NiO sont toujours bien colorées ce qui implique une bonne efficacité de collecte de la lumière dans la gamme de longueur d'onde couverte par chaque colorant. Le LHE n'est donc pas le facteur limitant la densité de courant. Les différences observées sur les V_{oc} sont peu significatives pour **S12**, **S13** et **S15**. En revanche, les plus faibles V_{oc} enregistrées pour **S14** et **S16** pourraient être le signe d'un taux de recombinaison important. Le rendement de collecte des charges serait alors plus faible pour ces deux derniers sensibilisateurs. Cela constitue une première explication des plus faibles performances de **S14** et **S16**.

Comme nous avons pu le voir dans les paragraphes précédents, les paramètres thermodynamiques associés au processus d'injection et de régénération sont favorables pour chaque colorant. Il est donc possible de supposer que les rendements d'injection et de régénération seront élevés. En observant la position des orbitales HOMO de chaque colorant, nous remarquons des nuances importantes (cf calculs quantiques). Or, la localisation de l'orbitale HOMO du sensibilisateur est essentielle car celle-ci est fortement impliquée dans le processus d'injection de lacunes dans NiO. En reliant la position de ces orbitales aux performances photovoltaïques mesurées, l'explication des plus faibles performances de **S14**, **S15** et **S16** apparaît claire. Pour ces trois colorants, qui donnent des performances plus faibles que **S12** et **S13**, les orbitales HOMO sont localisées relativement loin des fonctions d'ancrage. Une fois disposés en monocouche sur NiO, les orbitales HOMO de ces colorants offrent probablement un faible recouvrement électronique avec la bande de valence du NiO, nuisant au processus d'injection de lacune dans le SCp. Il est donc très probable que la raison principale des faibles performances de **S14**, **S15** et **S16** par rapport à **S12** et **S13** soit un rendement d'injection dans NiO faible. Nous avons remarqué précédemment que **S12** et **S13** offrent des

bandes d'absorption ne dépassant pas 490 nm (pour **S13**) en leur maxima. Malgré une localisation de l'orbitale HOMO adaptée au transfert d'électron photo-induit, la limite de **S12** et **S13** se situe vraisemblablement dans leurs propriétés d'absorption restreintes à la fois en intensité (ϵ ne dépassant pas 30000 M⁻¹.cm⁻¹) et en couverture spectrale (λ d'absorption < 550 nm).

Electrolyte E5

Les mesures photovoltaïques réalisées avec l'électrolyte **E5** dans les mêmes conditions que celles effectuées avec l'électrolyte **E1** sont résumées dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S12, S13, S14, S15 et S16 et l'électrolyte E5. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Colorants	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
S12	0,67 ± 0,15	131 ± 24	24,9 ± 1,3	0,022 ± 0,002
S13	1,45 ± 0,04	134 ± 5	25,7 ± 0,7	0,049 ± 0,002
S14	0,25 ± 0,12	95 ± 4	25,8 ± 0,4	0,006 ± 0,001
S15	0,76 ± 0,03	104 ± 21	25,9 ± 2,3	0,020 ± 0,006
S16	0,17 ± 0,01	37 ± 9	25,1 ± 1,1	0,002 ± 0,001

Les J_{sc} mesurées varient entre 0,17 et 1,45 mA.cm⁻². Seul **S13** se détache et développe cette densité de courant maximale. Les V_{oc} sont comprises entre 95 et 135 mV, mis à part pour **S16** qui offre une très faible V_{oc} de 37 mV. Ces V_{oc} plus hautes que celles enregistrées avec **E1** sont probablement liées à la tertbutylpyridine (présente dans **E5**) qui contribue à limiter les recombinaisons à la surface du NiO. Les facteurs de forme sont globalement de l'ordre de 25-26% et les différences ne sont pas significatives. Les performances des sensibilisateurs peuvent être classées comme suit : **S13**>>**S15**~**S12**>>**S14**>**S16**.

Le sensibilisateur **S13** présente des performances bien supérieures à celles de **S12** contrairement à ce qui a pu être observé avec l'électrolyte **E1** avec lequel les différences étaient faibles. Ceci est principalement dû à une augmentation de la densité de courant, probablement du fait d'un meilleur LHE des électrodes sensibilisées avec **S13** par rapport à celles utilisant **S12**. Ceci est montré qualitativement par les spectres d'absorption enregistrés après désorption du colorant d'une électrode sensibilisée (Figure 95).

Les spectres IPCE montrent distinctement cette supériorité de courant avec un maximum à 12% pour **S12** sur sa bande d'absorption principale contre 17% pour **S13** (Figure 96). Malgré une gamme de longueur d'onde d'absorption plus large pour **S15** que **S13**, la courbe IPCE ne dépasse 10%. Les raisons susmentionnées avec l'électrolyte **E1** pour expliquer les faibles performances de **S14**, **S15** et **S16** peuvent être invoquées à nouveau.

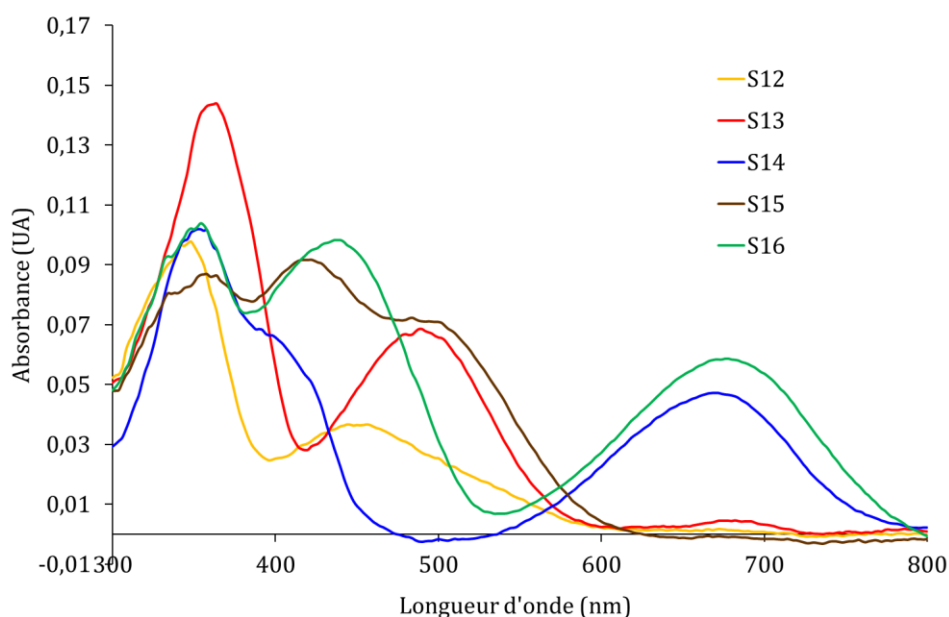


Figure 95 : spectres d'absorption en solution (DMF+acide phénylphosphonique) après désorption d'une électrode de NiO sensibilisé avec S12, S13, S14, S15 et S16.

Le sensibilisateur **S16** offre des performances particulièrement faibles et confirme que l'accepteur BTzTD associé à un connecteur π -conjugué de longueur importante est néfaste en présence d'un électrolyte iodé. En plus d'un rendement d'injection faible, le taux de recombinaison est probablement très important au regard de la V_{oc} mesurée. Cela traduit certainement une mauvaise extraction des charges lors de l'étape de régénération ou un taux de recombinaison interfaciale important lié à la disposition du colorant en surface du semi-conducteur poreux. L'emploi d'un électrolyte différent, plus encombré stériquement, pourrait résoudre cette difficulté.

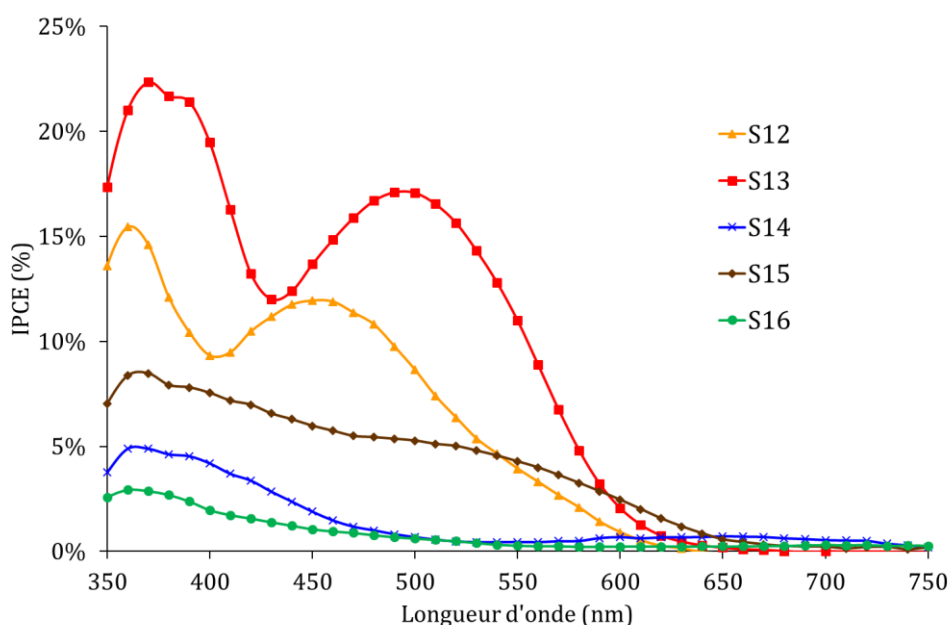


Figure 96 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S12 (orange), S13 (rouge), S14 (bleu), S15 (marron) et S16 (vert) utilisant l'électrolyte E5.

b. Electrolyte à base de complexe de Cobalt E2

Dans le souci d'explorer plusieurs électrolytes, l'étude de **S12**, **S13**, **S14**, **S15** et **S16** avec l'électrolyte **E2** a été réalisée (Tableau 37). Pour rappel, ce dernier nécessite généralement un état à charges séparées de longue durée de vie car il s'agit d'un couple rédox lent dont l'énergie de réorganisation est élevée.^[102] Il a déjà été employé avec des molécules similaires (possédant des connecteurs oligothiophènes).^[163]

Tableau 37 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S12, S13, S14, S15 et S16 et l'électrolyte E2. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Colorants	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
S12	0,45 ± 0,01	129 ± 9	27,3 ± 0,2	0,016 ± 0,001
S13	0,68 ± 0,02	150 ± 14	27,3 ± 0,2	0,028 ± 0,004
S14	0,22 ± 0,02	34 ± 12	23,2 ± 3,7	0,002 ± 0,001
S15	0,65 ± 0,01	169 ± 11	32,5 ± 0,2	0,036 ± 0,003
S16	0,17 ± 0,01	13 ± 1	10,7 ± 2,8	0,000 ± 0,000

De faibles densités de courant sont mesurées, probablement à cause des recombinaisons de charges géminées qui se produisent avant la régénération du colorant. Les problèmes rencontrés précédemment pour **S14** et **S16** restent inchangés. Néanmoins, dans ces conditions, le sensibilisateur **S15** présente les plus hautes performances avec une V_{oc} élevée de 169 mV et une J_{sc} de 0,65 mA.cm⁻². Le facteur de forme de presque 33% est ici également significativement plus haut que celui de **S13** (27%) qui offre une densité de courant similaire et une tension par ailleurs un peu plus faible de 150 mV. Ce constat est intéressant et permet de tirer une information sur la vitesse de recombinaison des charges géminées. En effet, l'orbitale LUMO est localisée sur le centre BTM pour ces deux colorants. Or, **S15** possède un connecteur π -conjugué d'une longueur plus importante (quaterthiophène). Il est donc probable que la séparation de charges dans le cas de **S15** se fasse sur une plus longue distance ($d_{CT} \approx 3 \text{ \AA}$, obtenue par le calcul). La distance de séparation de charges est en outre un facteur très influant sur le phénomène de recombinaison de charges géminées (si la distance augmente, la vitesse de recombinaison de charges géminées diminue) ; ce qui a pour conséquence les résultats (V_{oc} et FF) plus élevés obtenus avec **S15** en comparaison de **S13**.

Les spectres IPCE enregistrés avec l'électrolyte **E2** sont présentés en Figure 97. La correspondance entre ces spectres et les spectres d'absorption est bien visible. Malgré tout, les valeurs atteintes restent très basses, fidèles aux faibles densités de courant mesurées par l'intermédiaire des courbes J=f(V).

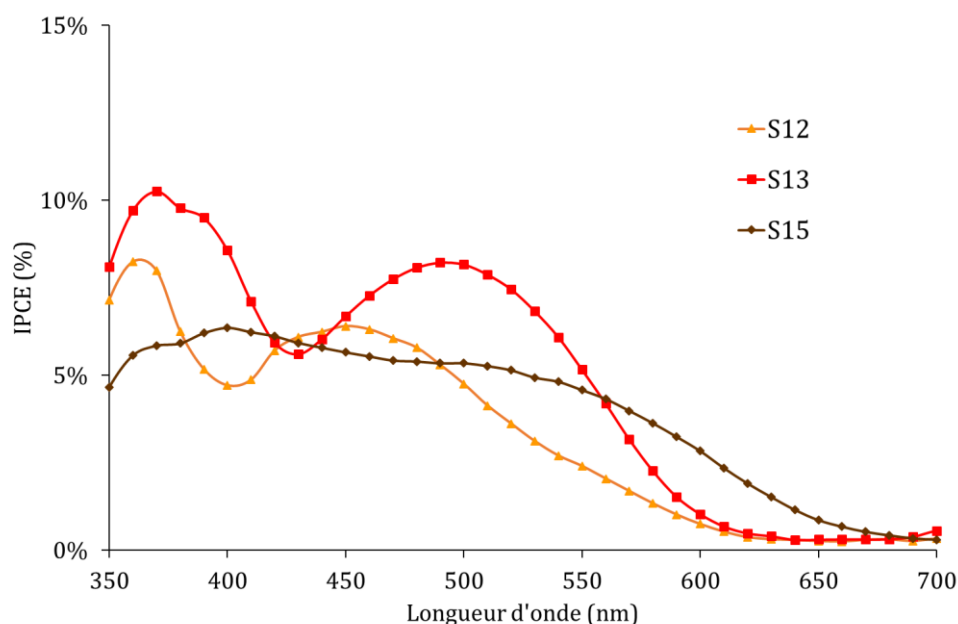


Figure 97 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S15 (orange), S16 (rouge), et S18 (marron) utilisant l'électrolyte E2.

c. Electrolyte E6 : le couple T_2/T^-

L'électrolyte **E6** fondé sur le couple rédox T_2/T^- (dont la structure chimique a été présentée plus en amont dans ce chapitre, Figure 87) a également été étudié pour les sensibilisateurs **S12**, **S13**, **S14**, **S15** et **S16**. Au regard des bons résultats obtenus avec **S11**, cet électrolyte semble tout à fait adapté pour les colorants de type « donneur-accepteur ». La Figure 98 présente les courbes $J=f(V)$ obtenues avec ces sensibilisateurs. Le Tableau 38 résume les performances photovoltaïques mesurées.

Les densités de courant mesurées sont globalement plus hautes que pour les autres électrolytes employés. Elles varient entre 0,34 pour **S16** et 1,35 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour **S13**. Les V_{oc} enregistrées sont également très intéressantes puisque toujours supérieures à 115 mV et atteignant 185 mV pour **S13** et **S15**. De manière générale, les performances des sensibilisateurs testés peuvent être classées comme suit : **S13**>**S12**>**S15**>**S14**>**S16**. Encore une fois **S13** se révèle comme le sensibilisateur le plus performant.

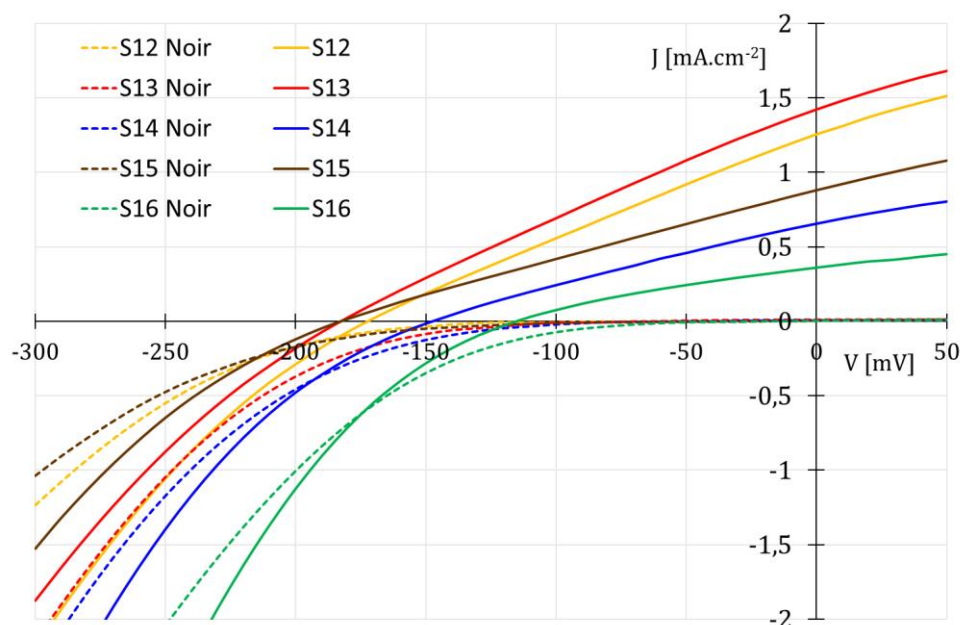


Figure 98 : Courbes densité de courant en fonction de la tension ($J=f(V)$) enregistrées avec les cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S12 (orange), S13 (rouge), S14 (bleu), S15 (marron) et S16 (vert) utilisant l'électrolyte E6 sous illumination AM 1.5 (trait plein) et dans l'obscurité (tirets).

Tableau 38 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S12, S13, S14, S15 et S16 et l'électrolyte E6. Les performances sont enregistrées sous éclaircissement AM 1.5 (1000 W.m^{-2}).

Colorants	$J_{sc} [\text{mA.cm}^{-2}]$	$V_{oc} [\text{mV}]$	FF [%]	η [%]
S12	$1,19 \pm 0,10$	170 ± 15	$26,0 \pm 0,6$	$0,052 \pm 0,004$
S13	$1,35 \pm 0,08$	185 ± 5	$26,4 \pm 0,4$	$0,066 \pm 0,004$
S14	$0,57 \pm 0,09$	145 ± 2	$27,2 \pm 0,2$	$0,023 \pm 0,004$
S15	$0,86 \pm 0,03$	186 ± 4	$25,8 \pm 0,3$	$0,041 \pm 0,001$
S16	$0,34 \pm 0,02$	115 ± 3	$31,3 \pm 0,5$	$0,012 \pm 0,001$

La Figure 99 dévoile les spectres IPCE des cellules les plus performantes pour chaque colorant. **S12** et **S13** laissent paraître des bandes intenses (15%) correspondant aux bandes d'absorption en solution. **S15** présente un spectre IPCE large mais n'excédant pas 5%. Pour la première fois, **S15** et **S16** offrent une bande correspondant à la bande d'absorption induite par l'accepteur BTzTD. Même si celle-ci n'excède pas 3% pour **S14** et environ 1% pour **S16**, elle permet de fournir une densité de courant grâce à une large collection de la lumière sur l'ensemble du spectre visible. Encore une fois, le LHE n'est probablement pas le facteur limitant (Figure 95). Les V_{oc} mesurées sont plus élevées que celles avec les électrolytes **E1** ou **E5**, quel que soit le sensibilisateur. Il est probable que le taux de recombinaison soit donc plus faible qu'avec ces derniers.

Comme nous avons pu le voir précédemment par les calculs TD-DFT, l'efficacité de l'étape d'injection est limitée pour les sensibilisateurs **S14**, **S15** et **S16**. Au regard de ces résultats photovoltaïques, il s'agit donc probablement de la raison principale expliquant les différences de J_{sc} mesurées entre d'une part **S14**,

S15 et **S16** et d'autres part **S12** et **S13**. La J_{sc} plus importante pour **S13** s'explique certainement par un LHE plus important (comme montré grâce à la Figure 95). Comme nous avons pu le voir pour le sensibilisateur **S11**, l'électrolyte **E6** semble être le plus adapté aux colorants donneur-accepteur développés ici.

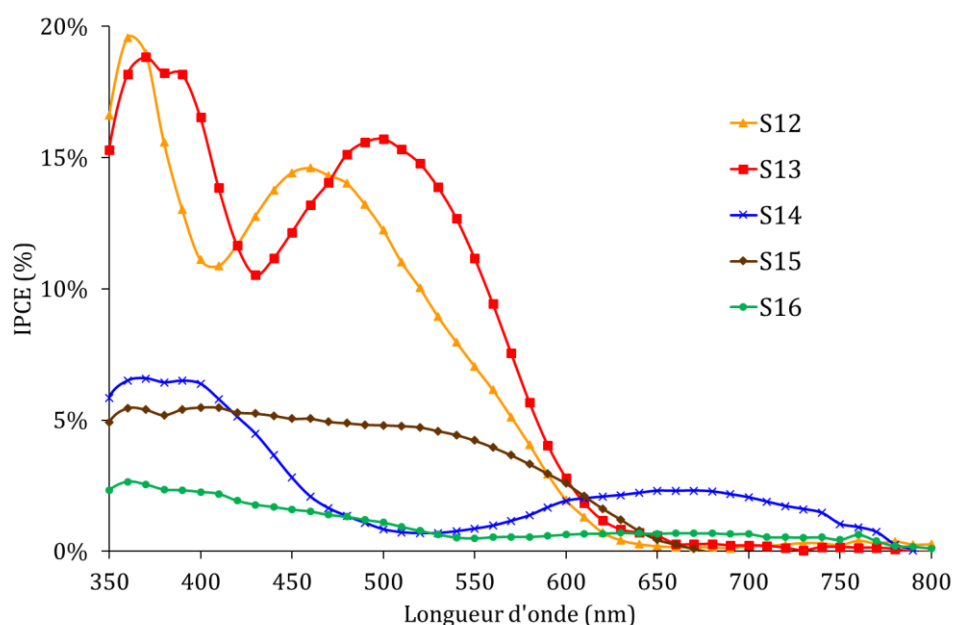


Figure 99 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S12 (orange), S13 (rouge), S14 (bleu), S15 (marron) et S16 (vert) utilisant l'électrolyte E6.

8 - Etude des conditions de teinture

L'étude préliminaire des sensibilisateurs nous a permis de déterminer le(s) électrolyte(s) le(s) plus adapté(s) ainsi que le colorant le plus performant : **S13**. Dans le but d'optimiser les performances, une étude exploratoire concernant les conditions de sensibilisation a été effectuée. En effet, la qualité de la monocouche influence drastiquement les performances photovoltaïques.^[186]

a. Solvant de teinture

Au regard des résultats obtenus au cours du Chapitre III, l'étude du solvant de la solution de sensibilisation apparaît déterminante. Ce paramètre étant très empirique et difficile à rationaliser, nous avons choisi de manière arbitraire quatre solvants ou mélanges de solvants à étudier (Tableau 39). L'électrolyte **E6** a été choisi pour réaliser cette étude. Le lot d'électrodes utilisé est différent de celui employé pour l'étude précédente, ce qui explique l'écart parfois observé entre les valeurs absolues de référence. Les conditions de sensibilisation sont les suivantes :

- Concentration en sensibilisateur : 0,2 mM
- Solvants : Variable (DCM/EtOH [1/1], DMF, DCM/THF [1/1] et Toluène/MeOH [1/1]).
- Température : 25 °C (ambiante)
- Temps : 16 h (durant une nuit)

Tableau 39 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S13 et utilisant l'électrolyte E6 avec différents solvants de teinture. Les performances sont enregistrées sous éclairage AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Conditions	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
DCM/EtOH [1 /1]	1,82 ± 0,17	168 ± 10	27,4 ± 0,7	0,083 ± 0,006
DMF	1,55 ± 0,15	179 ± 10	27,3 ± 0,4	0,075 ± 0,004
DCM/THF [1 /1]	1,65 ± 0,08	173 ± 7	27,7 ± 0,4	0,079 ± 0,002
Tol/MeOH [1 /1]	1,70 ± 0,12	176 ± 7	27,7 ± 0,5	0,082 ± 0,004

L'étude du solvant de sensibilisation ne révèle dans ce cas que de faibles variations entre les différentes conditions employées. L'emploi d'un solvant protique semble dans ce cas à privilégier même s'il est difficile d'être définitif dans cette conclusion au regard des écarts de mesures expérimentales relevés. Le mélange le plus prometteur semble être le mélange DCM/EtOH [1/1] car il offre la meilleure densité de courant de court-circuit. L'emploi du mélange aprotique DCM/THF [1/1] dévoile un courant plus faible en moyenne. Le DMF offre les plus faibles performances avec une densité de courant réduite d'environ 0,3 mA.cm⁻² par rapport au mélange DCM/EtOH. Même si la rationalisation complète des résultats obtenus ici reste délicate, l'emploi d'un solvant protique au cours de la sensibilisation apparaît comme un paramètre important. Il est probable que, par assistance à la déprotonation ou par interaction avec le semi-conducteur, le solvant protique participe à la réaction de chimisorption.

b. Ajout de CDCA

L'ajout de divers additifs durant la sensibilisation peut considérablement influencer les performances photovoltaïques. De nombreux exemples de la littérature l'illustrent pour les cellules solaires à colorant de type n.^[5,127] Il est possible de souligner particulièrement l'emploi d'agents antiagréants tel que l'acide chénodésoxycholique ou CDCA (cf structure Chapitre I, Figure 26, page 40).^[187] Il a été montré dans les n-DSSC que la co-adsorption d'un additif à la surface du semi-conducteur en plus du sensibilisateur permet la modification de l'organisation spatiale du colorant et aussi parfois des propriétés du matériau inorganique.^[188] De plus, l'additif peut avoir pour effet de réduire les agrégats en surface du semi-conducteur.^[189] La présence d'un additif peut aussi créer une couche protectrice isolante du fait de l'encombrement stérique induit. Cela a pour effet de réduire le taux de recombinaison interfaciale.^[187]

L'utilisation d'additifs limitant les recombinaisons de charges interfaciales dans les p-DSSC est cependant plus rare. L'acide chénodésoxycholique a toutefois déjà été employé avec succès pour les p-DSSC.^[91,190] Son usage a notamment permis un accroissement des V_{oc} mesurées avec un électrolyte fondé sur les complexes de cobalt trisbypyridine conduisant à de plus hauts rendements de photo-conversion.

L'étude concernant l'addition d'acide chénodésoxycholique dans la solution de sensibilisation a été menée avec l'électrolyte **E6** dans les conditions suivantes (Tableau 40) :

- Concentration en sensibilisateur : 0,2 mM
- Concentration en acide chénodésoxycholique (CDCA) : 0 mM, 0,5 mM ou 5,0 mM
- Solvants : DCM/EtOH [1/1].
- Température : 25 °C (ambiante)
- Temps : 16 h (durant une nuit)

Tableau 40 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S13 et utilisant l'électrolyte E6 avec différentes concentrations de CDCA. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Conditions	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]	IPCE à 490nm [%]
Sans CDCA	1,57 ± 0,18	179 ± 11	31,7 ± 1,2	0,088 ± 0,009	17
0,5mM CDCA	1,48 ± 0,12	177 ± 10	30,6 ± 0,7	0,080 ± 0,005	14
5,0mM CDCA	1,17 ± 0,07	168 ± 8	31,3 ± 0,8	0,061 ± 0,002	11

Les performances enregistrées avec une concentration de 0,5 mM de CDCA ne sont pas significativement différentes de celles obtenues sans CDCA. En effet la V_{oc} est comparable voisine de 180 mV de même que la J_{sc} autour de 1,5 mA.cm⁻². La différence est plus marquée lorsque l'on ajoute 5 mM de CDCA dans la solution de sensibilisateur. La J_{sc} mesurée est alors significativement réduite. Ce paramètre associé à une V_{oc} identique de même que le FF, conduit à une réduction du rendement de photo-conversion. La différence observée sur le spectre IPCE apparait significative avec une réduction de 17% à seulement 11% sur la valeur maximale à 490 nm.

Loin d'améliorer les performances obtenues, l'ajout de CDCA se révèle comme ayant un effet négatif, particulièrement sur la densité de courant. La réduction du taux de greffage du colorant est l'hypothèse la plus probable pour expliquer ce résultat. La réduction de la valeur d'IPCE est en accord avec cette hypothèse même si une quantification précise de celui-ci en fournirait la preuve absolue. Dans cette hypothèse, le caractère compétitif du CDCA vis-à-vis du colorant est manifeste lorsque l'on emploie de fortes concentrations (20 fois plus concentré que le sensibilisateur). Le CDCA occupe alors une partie des sites de chimisorption du sensibilisateur.

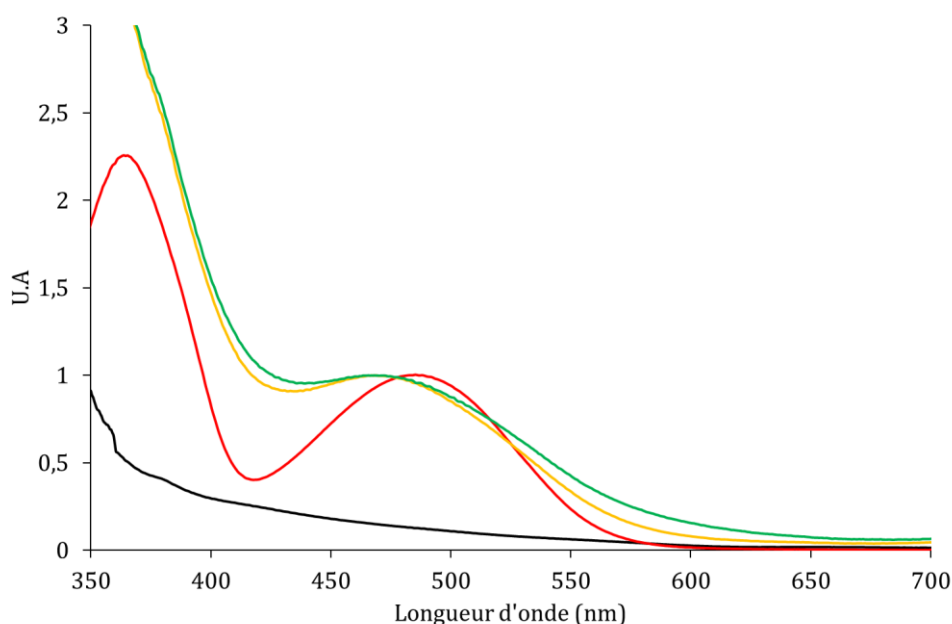


Figure 100 : Spectres d'absorption superposés de S13 en solution (rouge), et électrodes de NiO vierge (noir), ou sensibilisée avec S13 (vert) ou S13+CDCA (0,5 mM) (jaune).

La mesure des spectres d'absorption sur électrodes fines transparentes est régulièrement utilisée pour mettre en évidence la tendance à l'agrégation d'un colorant et l'effet du CDCA sur celle-ci.^[189] La Figure 100 représente la superposition des spectres d'absorption normalisés de **S13** en solution et des électrodes transparentes de NiO sensibilisé avec **S13** ou **S13**+CDCA.

Le décalage hypsochrome du maximum de la bande d'absorption liée à **S13** en film par rapport au spectre en solution n'est pas surprenant et traduit simplement une organisation différente en film. Par comparaison des spectres d'absorption sur films de **S13** et de **S13**+CDCA, le maximum d'absorption ne subit pas de décalage significatif. Deux hypothèses sont alors possibles. Premièrement, dans l'hypothèse où **S13** génère effectivement des agrégats, ceux-ci ne sont pas ou peu rompus par la présence de CDCA. Deuxièmement, il se peut que **S13** ait une faible tendance à l'agrégation du fait de la présence des chaînes alkyles ramifiées. Le CDCA n'assure alors qu'un rôle de compétiteur néfaste aux performances photovoltaïques. Enfin, s'il y a des agrégats, ceux-ci peuvent ne pas limiter la J_{sc} . L'étude des propriétés passivantes nécessiterait probablement l'emploi d'un médiateur encombré (tel que **E2**). Or, cet électrolyte nécessite un état à charges séparées de longue durée de vie, ce que n'offre probablement pas **S13** au regard de sa structure et des performances obtenues avec ce même électrolyte.

9 - Conclusions

Cinq nouveaux sensibilisateurs ont été synthétisés et leurs caractéristiques aussi bien spectroscopiques qu'électrochimiques ont été examinées. Elles ont permis de mettre en valeur la compatibilité théorique de ces colorants avec la sensibilisation de NiO. Ils absorbent la lumière avec des coefficients d'extinction molaire significatifs sur une large plage de longueurs d'onde. De plus, les enthalpies libres pour les processus d'injection et de régénération sont très favorables dans tous les cas. Les données

expérimentales ont été mises en relation avec des calculs TD-DFT ce qui a permis de mettre en évidence la localisation des orbitales frontières de ces molécules. Ces dernières ont ensuite été intégrées en dispositif p-DSSC afin de mesurer leurs performances photovoltaïques. Les sensibilisateurs les plus performants se sont révélés être ceux possédant un connecteur fluorène associé au motif accepteur BTd. Nous avons pu remarquer également que l'introduction du BTzTD délocalise fortement l'orbitale HOMO sur le colorant ce qui a un effet délétère sur le processus d'injection de lacunes et explique les faibles performances de **S14** et **S16**. L'utilisation d'un connecteur quaterthiophène révèle le même effet de délocalisation de la HOMO, néfaste aux performances malgré une séparation de charges plus efficace. L'étude des conditions de chimisorption a permis de constater que le colorant **S13** a, *a priori*, une faible tendance à l'agrégation (probablement du fait de la présence des chaînes alkyles ramifiées).

Les performances de ces molécules de type « push-pull » restent faibles en comparaison de certaines développées dans la littérature.^[22,159] Nous avons choisi d'exploiter la stratégie consistant à introduire un accepteur secondaire dans le but d'accroître les résultats photovoltaïques de cette série.

D. Molécules de type D- π -A1-A2

La majorité des molécules développées pour sensibiliser un semi-conducteur de type p repose sur une structure « donneur-accepteur » avec en chef de file le sensibilisateur **P1** et tous ses dérivés.^[93,99,191] La bande de transfert de charge est alors responsable de l'absorption de lumière par le colorant. Elle se limite généralement, sauf de rares cas, à une absorption significative n'allant pas au-delà de 600 nm. Dans le but de collecter une large gamme d'énergie photonique, il semble nécessaire d'étendre cette plage d'absorption sur tout le spectre visible. La problématique peut alors se résumer à concevoir un colorant panchromatique possédant les propriétés électrochimiques désirées propres à réaliser aisément les étapes d'injection de lacunes électroniques dans le semi-conducteur et l'étape de régénération avec le médiateur rédox.

Nous avons vu précédemment que les recombinaisons de charges sont la principale source de pertes dans les cellules solaires à colorant de type p, et plus particulièrement les recombinaisons dites géminées entre le colorant et le semi-conducteur. Une façon de remédier à cette problématique serait de concevoir un colorant capable de générer un état à charges séparées possédant une longue durée de vie.

1 - Nouvelles cibles

Dans le but de répondre à ces deux problématiques, nous avons envisagé la conception de sensibilisateurs possédant deux accepteurs successifs (A1 et A2) de force croissante (c'est-à-dire tel que leurs potentiels de réduction : $E1 < E2$). Cette conception vise à faciliter le transfert de charge au sein de la molécule depuis le donneur jusqu'à l'accepteur terminal. De plus, *a priori*, plus la séparation de charges se produira sur une longue distance, plus le taux de recombinaison sera faible.^[192] Il apparaît donc judicieux de créer un état à charges séparées sur une longue distance afin de réduire le taux de pertes par recombinaison.

Une stratégie similaire a déjà été employée avec succès pour les n-DSSC par la conception de colorants de type A₂-A₁-D^[193-195] ou en utilisant deux groupes donneurs (colorant de type A-D₁-D₂).^[146,196]

Au cours de cette thèse, Wu *et al.* a traité une problématique similaire en synthétisant les premières molécules de structure D-A₁-A₂ pour les p-DSSC, employant le BTB comme accepteur primaire et une variété de trois accepteurs secondaires (vinylidicyano, cyanoacrylate d'octyle et l'acide diéthylthiobarbiturique) (Figure 101).^[183] Les résultats obtenus par ce groupe étant prometteurs, ils nous ont encouragés dans cette voie. Il est cependant à souligner que les colorants développés n'absorbent que sur une faible gamme du spectre visible ce qui limite leurs performances.

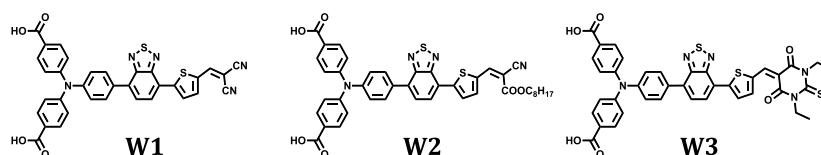


Figure 101 : Exemple de sensibilisateurs de structure D-A₁-A₂ récemment publiés.^[183]

Suite aux résultats obtenus avec le plus performant des sensibilisateurs « simples » **S13**, nous avons choisi de réaliser un sensibilisateur dérivé de celui-ci possédant un second accepteur plus puissant, le BTzTD (**S17**, Figure 102). Enfin, dans le but d'étendre la stratégie consistant à générer un état à charges séparées de longue durée de vie grâce à un accepteur non-conjugué, nous avons choisi de réaliser un sensibilisateur dérivé de **S13** possédant un accepteur NBI (**S18**). Il s'agit alors d'une molécule de type « donneur-accepteur », munie d'un accepteur secondaire électroniquement découplé.

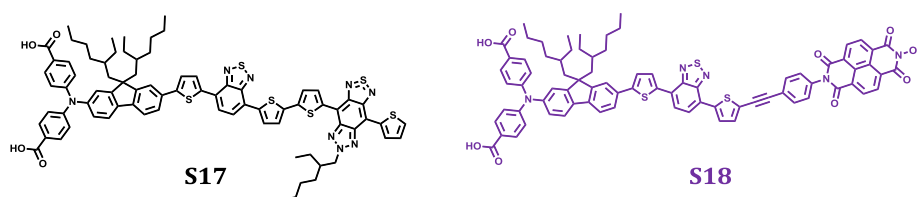


Figure 102 : Cibles de sensibilisateurs de type D- π -A₁-A₂.

2 - Synthèse et caractérisation chimique de S17 et S18

Le choix d'ajouter un accepteur secondaire sur la molécule **IV-19** nécessite sa fonctionnalisation sur la position α du thiophène terminal (Schéma 36). La méthode utilisant l'activation d'une liaison C-H serait envisageable si l'accepteur BTzTD ne possédait pas lui aussi un groupe thiophène terminal. Pour cette raison, nous nous sommes orientés vers des méthodes de couplage plus conventionnelles utilisant le synthon **IV-17**, déjà synthétisé précédemment dans ce chapitre. Pour cela, l'introduction d'un groupe activant halogéné est indispensable. La méthode d'iodation développée par Bauerle *et al.*^[179,180] ayant déjà prouvé son efficacité dans le cas de thiophènes, celle-ci a été employée afin de réaliser l'iodation sélective de **IV-19** pour former l'intermédiaire clé **IV-23** iodé (Schéma 36).

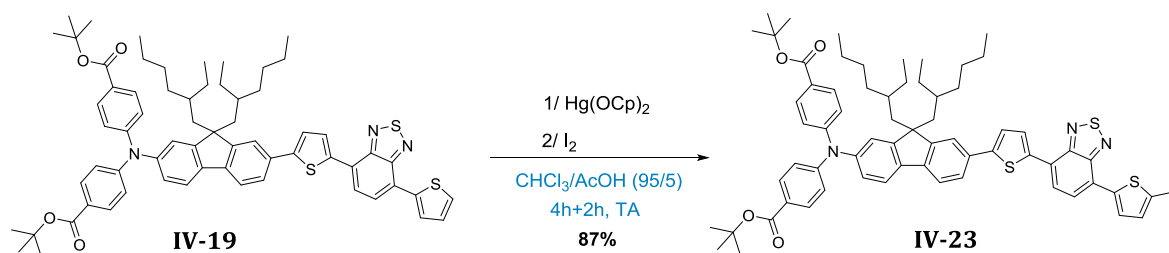


Schéma 36 : Réaction d'iodation sur IV-19.

Une fois purifié par une rapide colonne chromatographique, ce dernier est réactif à la fois pour une réaction de Stille faisant intervenir l'accepteur **IV-17**, et pour une réaction de Sonogashira avec l'accepteur **II-15** (Schéma 37 et Schéma 38).

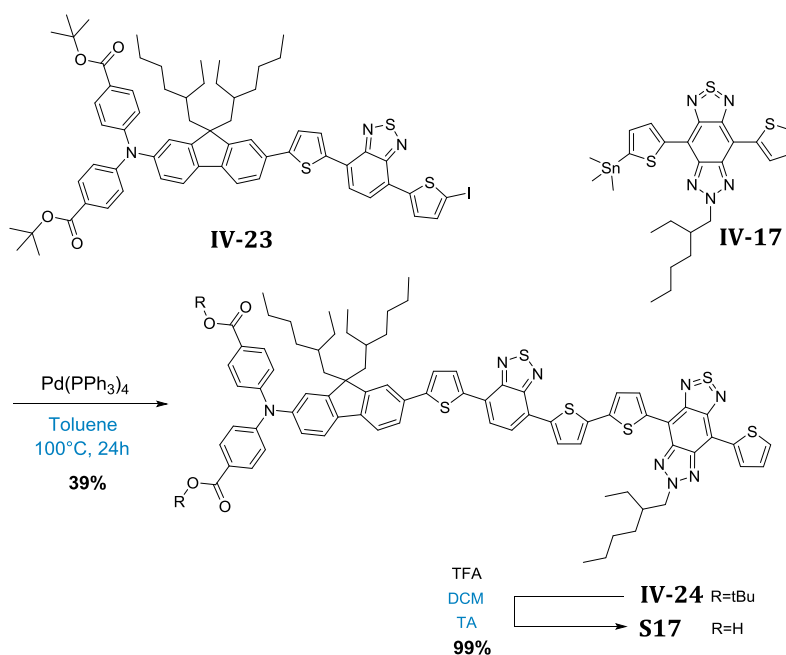


Schéma 37 : Couplage de Stille entre l'intermédiaire IV-23 et l'accepteur IV-17.

Le sensibilisateur **S17** a été obtenu après 19 étapes d'une synthèse convergente associant les accepteurs BTzTD, BTD et le fragment donneur fondé sur le connecteur fluorène (Schéma 37).

L'introduction d'un second accepteur NBI a été réalisée par réaction de Sonogashira entre **IV-23** et le fragment **II-15** dont la synthèse a été détaillée dans le Chapitre II (Schéma 38).

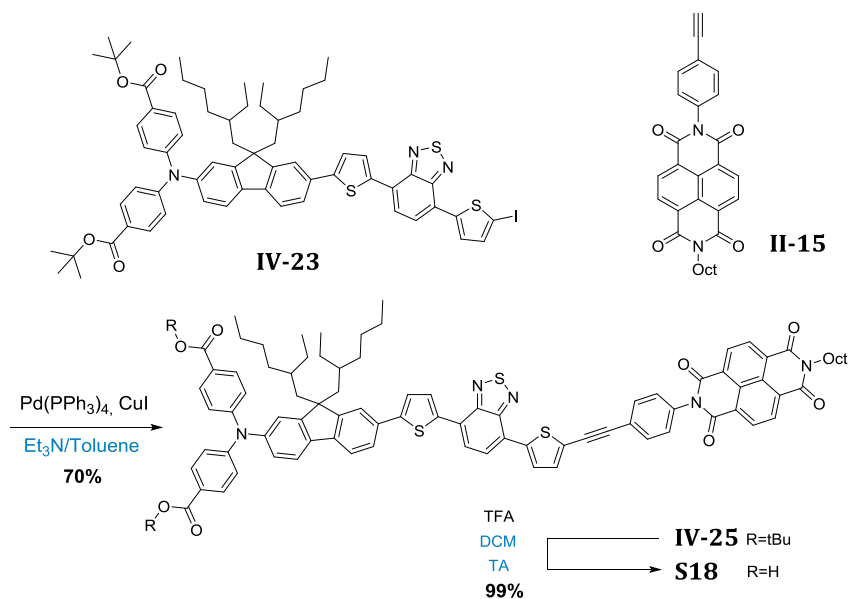


Schéma 38 : Couplage de Sonogashira entre l'intermédiaire IV-23 et l'accepteur NBI II-15.

Le précurseur **IV-25** a ainsi été obtenu avec un bon rendement de 70% et isolé après chromatographie sur gel de silice. L'enregistrement du spectre RMN ^1H mis en relation avec les spectres RMN ^1H de **IV-19** et **II-15** (Figure 103) permet de faire la relation directe entre le précurseur **IV-19** (non iodé) et le produit obtenu **IV-25**. En effet, seuls les protons 5 et 6, positionnés sur le groupe thiophène portant l'atome d'iode réactif, montrent une modification significative de leur déplacement chimique. Le produit **IV-25** a été isolé après 12 étapes de synthèse au total en passant par les précurseurs **IV-19** (avant iodation) et **II-15** (spectre RMN ^1H , Figure 103). L'hydrolyse des esters tertbutyliques par le TFA procède classiquement. Cependant l'enregistrement d'un spectre RMN ^1H ou ^{13}C de bonne qualité n'a pas pu être réalisé probablement dû à une organisation spécifique de la molécule **S18** peu soluble et amphiphile. La formation de dimères a pu être mise en évidence par spectrométrie de masse.

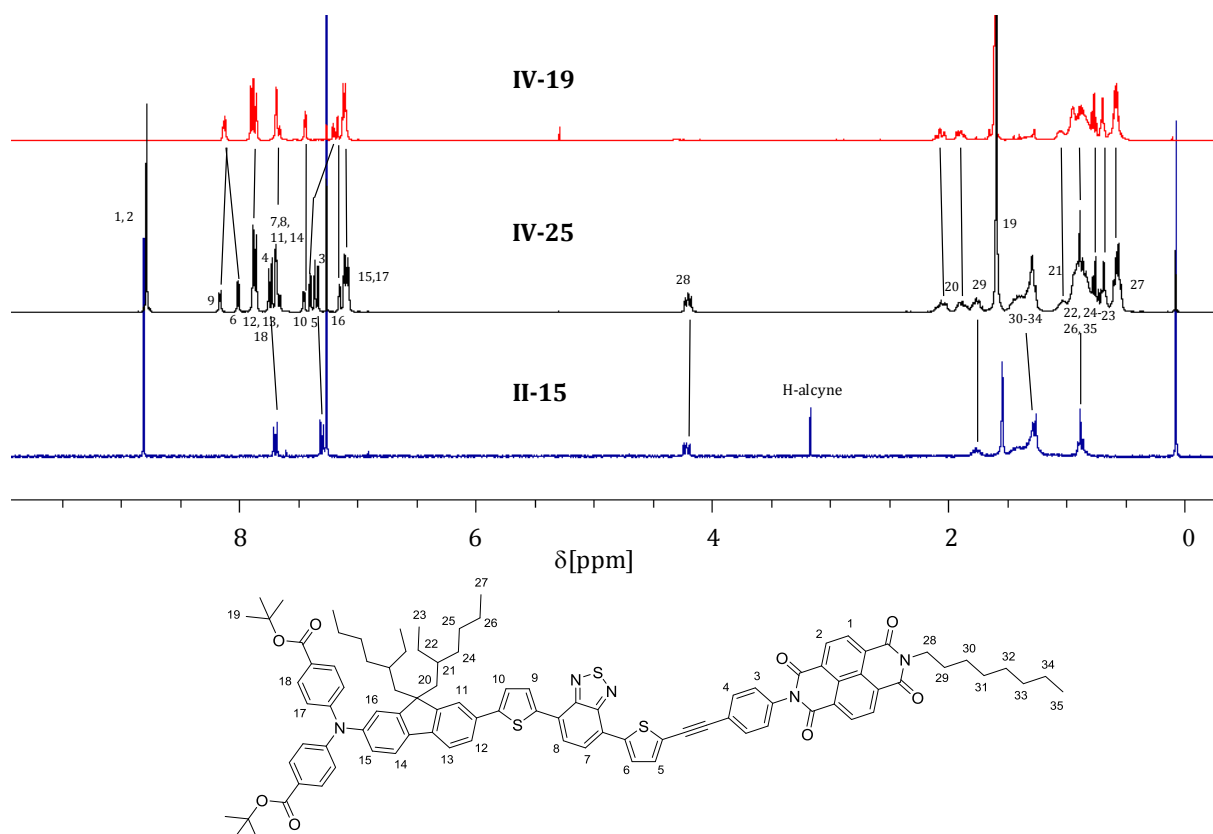


Figure 103 : Superposition des spectres RMN de IV-19, IV-25 et II-15.

3 - Etude des propriétés d'absorption et d'émission

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques de ces nouveaux sensibilisateurs, une étude des spectres d'absorption et d'émission a été réalisée avec **S13**, **S17** et **S18**.

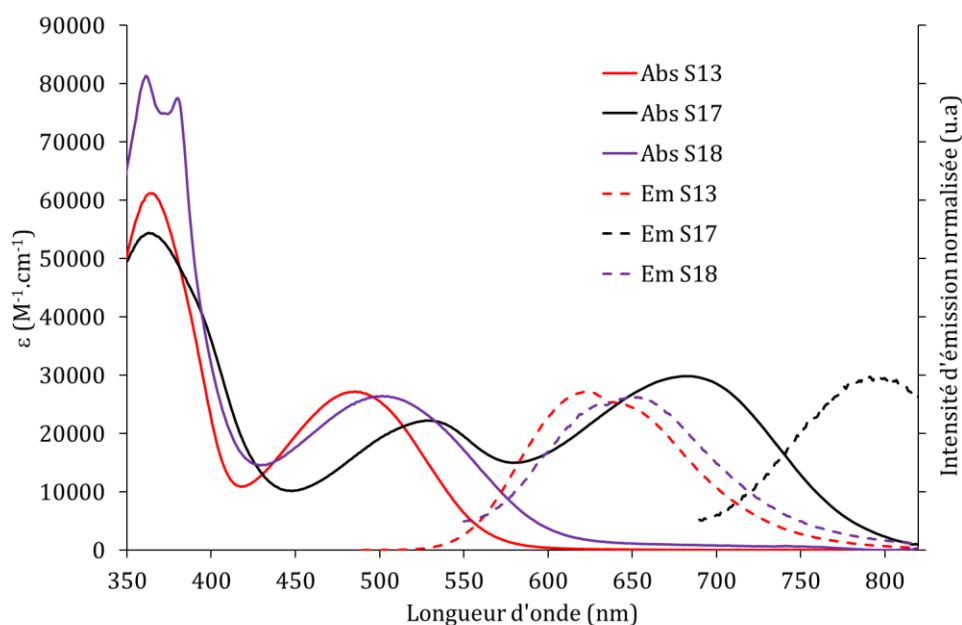


Figure 104 : Spectres d'absorption (trait plein) et spectres d'émission normalisés (tirets) de S13 (rouge), S17 (noir) et S18 (violet) enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

Les spectres d'absorption et d'émission des molécules étudiées ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 104). Les propriétés spectroscopiques sont reportées dans le Tableau 41 et mises en relation avec celles de **S13**.

Le spectre d'absorption UV-Visible obtenu avec **S17** montre trois bandes d'absorption bien distinctes et larges. La bande de plus basse énergie est facilement attribuable à l'accepteur BTzTD. Elle est centrée sur une longueur d'onde de 683 nm possédant un coefficient d'extinction molaire voisin de 30000 M⁻¹.cm⁻¹. **S17** offre une seconde bande d'absorption dans le domaine du visible à 519 nm. Celle-ci peut être reliée au caractère de transfert de charge entre la triphénylamine (TPA) et l'accepteur BTzD (comme déjà observé pour **S13**). Il est cependant intéressant de constater que cette bande subit un fort décalage bathochrome. De plus, son intensité se voit diminuée en comparaison de la bande de **S13** à 485 nm (22200 contre 27100 M⁻¹.cm⁻¹ respectivement). Le déplacement bathochrome s'explique probablement par l'extension importante du système π -conjugué du fait de l'ajout de l'accepteur BTzTD. Le même effet est visible sur la bande liée BTzTD à 683 nm.

Tableau 41 : Propriétés spectroscopiques de **S13, **S17** et **S18** enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K.**

Colorants	λ_{abs} (ϵ) [nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ_{em}^a [nm]	λ_{inter}^b [nm]	E_{0-0}^c [eV]
S13	485 (27100) 364 (61200)	621	557	2,23
S17	683 (29800) 529 (22200) 363 (54500)	796	740	1,68
S18	502 (26400) 380 (77500) 361 (81300)	651	576	2,15

Le spectre d'absorption de **S18** est peu différent de celui de **S13**. Le changement le plus significatif réside dans l'apparition de deux bandes fines dans la partie UV du spectre à 361 et 380 nm. Ces bandes peuvent être attribuées à l'accepteur NBI, conformément à ce qui a été observé dans les chapitres II et III. Une fois de plus, le faible décalage de ces bandes par rapport à celles du groupe NBI seul traduit la faible communication électronique entre le fragment donneur-accepteur conjugué et le groupe NBI. De plus, ces bandes se superposent à la bande liée au connecteur fluorène et à la TPA. L'addition de ces bandes intenses conduit à l'apparition d'une bande de très forte intensité ($\epsilon \approx 80000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) entre 350 et 400 nm. Le spectre de **S18** présente également une bande intense vers 500 nm. Cette bande, résultant du caractère donneur-accepteur de la molécule, subit un léger effet bathochrome par rapport à **S13** (17 nm de décalage). Celui-ci s'explique probablement par l'extension de conjugaison induit par le couplage avec le fragment NBI (sur le motif phényléthynyle). L'intensité reste semblable avec un coefficient d'extinction molaire voisin de $27000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Cependant, la bande semble légèrement élargie par rapport à celle de **S13**. Cette propriété est favorable à notre objectif. En effet, le spectre de **S18** s'étend avec une intensité significative au-delà de 600 nm ce qui est avantageux en vue de collecter un maximum de photons.

Les courbes des spectres d'émission enregistrés pour **S18** et **S17** sont semblables à celles obtenues avec **S13** et **S14** respectivement. Il faut noter la très faible intensité de fluorescence de **S17**. Néanmoins, la comparaison des spectres d'émission enregistrés sur des solutions isoabsorbantes de **S13** et **S18** (Figure 105) montre bien que l'intensité de fluorescence de **S18** est considérablement réduite par rapport au sensibilisateur de référence **S13**. Il est aussi possible, dans tous des cas, d'obtenir la valeur de E_{0-0} correspondant à chaque sensibilisateur grâce à l'intersection des courbes de fluorescence et d'absorption de **S17** et **S18** excités à 680 nm et 503 nm respectivement (Tableau 41).

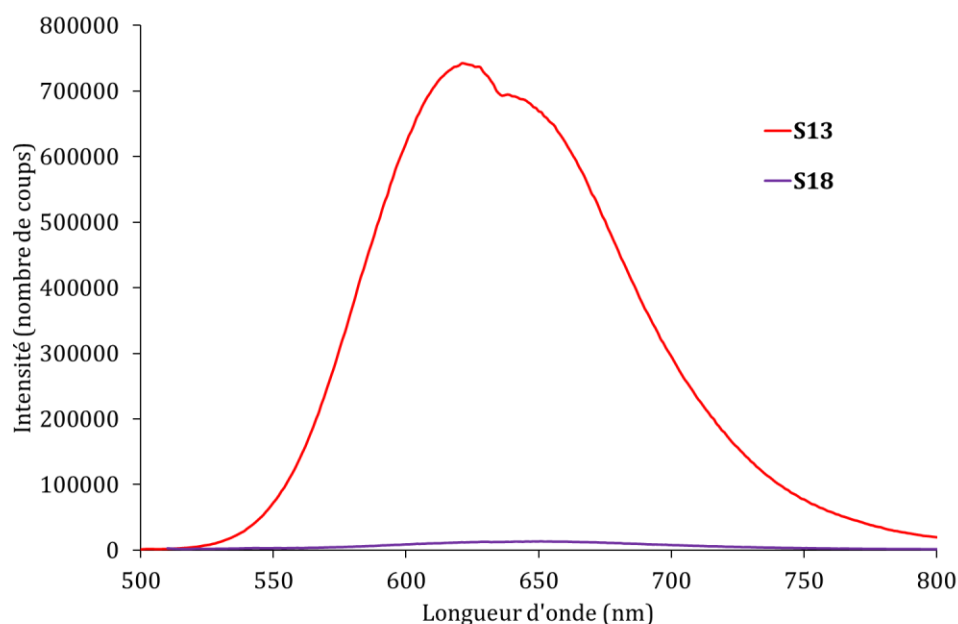


Figure 105 : Spectres d'émission de S13 (rouge), S17 (violet) pour des solutions isoabsorbantes à une DO de 0,10 à 500 nm et excitées à cette même longueur d'onde.

4 - Etude électrochimique

Le comportement électrochimique de **S17** et **S18** a été évalué par voltampérométrie cyclique, voltammétrie différentielle pulsée et voltammétrie à vague carrée. Le Tableau 42 résume les potentiels d'oxydoréduction obtenus.

Le sensibilisateur **S17** présente deux vagues de réduction réversible. La première à -0,81 V/ECS est imputable au fragment BTzTD et varie assez peu en comparaison des mesures faites sur **S14** ou **S16**. La seconde vers -1,18 V/ECS est probablement liée au fragment BTd. Cette vague est également visible dans la mesure de voltampérométrie cyclique de **S18** à -1,20 V/ECS. Pour le colorant **S18**, s'ajoutent deux vagues de réduction réversibles à -0,59 V/ECS et -1,00 V/ECS causées par la présence du fragment NBI.

Tableau 42 : Données électrochimiques de S13, S17 et S18 par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS).

Colorants	$E_{1/2} (S^+/S)$ [V] / ΔE [mV]	$E_{1/2}$ (BTzTD/ BTzTD-) [V] / ΔE [mV]	$E_{1/2}$ (NBI/ NBI-) [V] / ΔE [mV]	$E_{1/2}$ (BTd/ BTd-) [V] / ΔE [mV]	$E (S^+/S)^a$ [V]
S13	0,95 (70)	-	-	-1,29 (80)	0,94
S17	0,81 ^b	-0,81(80)	-	-1,18 (70)	0,87
S18	1,04 ^b	-	-0,59(90)	-1,20 (100)	0,95

a) Calculé selon l'équation : $E(S^+/S^-) = E_{1/2}(BTd/BTd^-) + E_{0-0}$ ou $E(S^+/S^-) = E_{1/2}(BTzTD/BTzTD^-) + E_{0-0}$ pour **S17**. b) Processus non réversible, potentiel de pic.

5 - Calculs quantiques

Les colorants synthétisés **S17** et **S18** ont été également étudiés par le Professeur Denis Jacquemin et le Docteur Arnaud Fihey (Laboratoire CEISAM, Université de Nantes) avec les mêmes outils que la première série de molécules développées dans ce chapitre (composés **S12-S16**). Le Tableau 43 regroupe les paramètres importants résultant de ces calculs.

Tableau 43 : Longueurs d'onde des transitions et forces d'oscillateur associées, compositions de la transition $S_0 \rightarrow S_1$, énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, moments dipolaires à l'état fondamental, distances de transfert de charges dans l'état excité et charges associées calculées par TD-DFT.

Colorants	$\lambda_{\max}$ (f)	Composition de $S_0 \rightarrow S_1$	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ_0 (D)	d_{CT} (Å)	q_{CT} (e)
S17	706 (1,39); 519 (0,89); 394 (0,16); 358 (1,24)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (87%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (7%)	-6,16	-2,61	7,42	2,06	0,51
S18	501 (1,67); 363 (0,42); 349 (1,54); 341 (0,49)	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (78%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (15%)	-6,55	-2,63	0,87	1,73	0,57

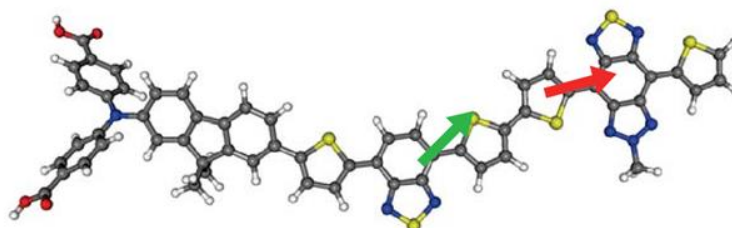
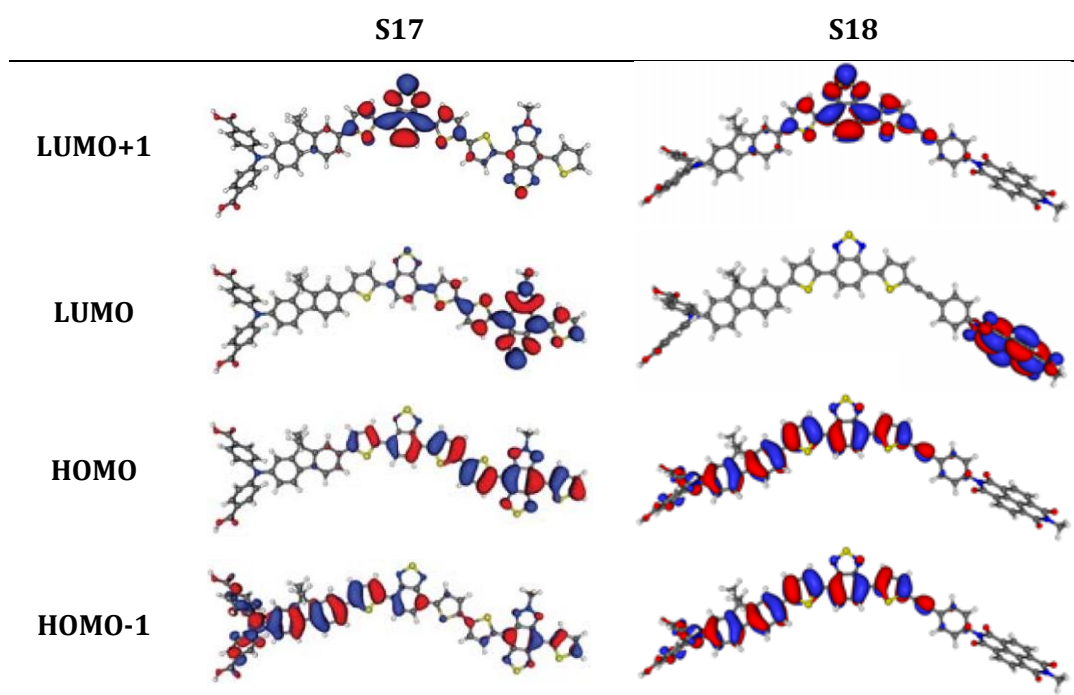


Figure 106 : Représentation de S17 et des directions de transfert de charges correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ (rouge) et $S_0 \rightarrow S_2$ (vert).

Les longueurs d'onde d'absorption maximales calculées sont cohérentes avec les valeurs expérimentales pour **S17** et **S18**. Ainsi, la transition $S_0 \rightarrow S_1$ de **S17** est majoritairement constituée d'une transition HOMO $\rightarrow$ LUMO (localisée majoritairement sur le BTzTD) bien qu'il existe une petite contribution HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (~10%). Pour **S17**, l'excitation $S_0 \rightarrow S_2$ est majoritairement constituée par une transition HOMO $\rightarrow$ LUMO+1. Le transfert de charge lié à cette transition et localisé sur le fragment BTzD est du même ordre de grandeur que pour $S_0 \rightarrow S_1$ (1,75 Å, 0,58 e) (Figure 106). La comparaison des positions des orbitales frontières permet de remarquer que l'orbitale HOMO est fortement délocalisée le long de la molécule (Tableau 44). Cette position, loin des fonctions d'ancrage, par rapport à **S13** notamment, est liée à l'ajout de l'accepteur BTzTD. Cette caractéristique pourrait se révéler néfaste pour le processus d'injection de lacunes dans le NiO car elle n'est pas propice à un couplage électronique important. Cependant, l'orbitale LUMO est localisée sur le BTzTD, ce qui est favorable pour l'étape de régénération du colorant réduit avec le médiateur rédox.

Tableau 44 : Représentation de la géométrie de la localisation des orbitales frontières de S17 et S18.



Les longueurs d'onde d'absorption maximales calculées pour **S18** sont encore une fois en bon accord avec le spectre d'absorption expérimental. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ est essentiellement constituée d'une excitation $HOMO \rightarrow LUMO+1$. Les localisations de la HOMO et de la LUMO+1 permettent d'apprécier le transfert de charges depuis la TPA vers le BTzD. De plus, la localisation de la LUMO sur le fragment NBI explique l'extinction de fluorescence détaillée dans la partie précédente et elle résulte probablement d'un piégeage par transfert d'électron photo-induit depuis le BTzD vers le NBI par un processus rédox ; de manière similaire à ce qui a été très largement détaillé dans le Chapitre II.

6 - Enthalpies libres des processus de transfert de charges

Les enthalpies libres d'injection et de régénération pour les électrolytes à base d'iode (**E1** et **E5**), **E2** (cobalt) et **E6** (T_2/T^-) ont été calculées et regroupées dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Enthalpies d'injection et de régénération calculées pour un médiateur rédox triiodure/iode, complexe de cobalt trisbipyridine ou disulfure/thiolate pour S13, S17 et S18.

Colorants	ΔG_{inj}^a [eV]	$\Delta G_{reg}(I_3^-/I_2^-)^b$ [eV]	$\Delta G_{reg}(Co^{III}/Co^{II})^c$ [eV]	$\Delta G_{reg}(T_2/T^-)^d$ [eV]
S13	-0,64	-0,97	-1,50	-1,54
S17	-0,57	-0,49	-1,02	-1,06
S18	-0,65	-0,27	-0,84	-0,88

a) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{inj} = E_{BV}(NiO) - E_{Red}(S^*/S^-)$ avec $E_{BV}(NiO) = 0,30$ V vs ECS.^[10] b) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(I_3^-/I_2^-)$ avec $E(I_3^-/I_2^-) = -0,32$ V.^[137] c) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(Co^{III}/Co^{II})$ avec $E(Co^{III}/Co^{II}) = 0,21$ V.^[102] d) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(T_2/T^-)$ avec $E(T_2/T^-) = 0,25$ V.^[177] Remarque : (S/S⁻) correspond à (BTzD/BTzD⁻) pour **S13**, (BTzTD/BTzTD⁻) pour **S17** et (NBI/NBI⁻) pour **S18**.

Les enthalpies d'injection sont particulièrement semblables pour les trois sensibilisateurs et exergoniques ($-0,6$ eV). Du fait de la présence sur **S17** et **S18** d'un deuxième accepteur (BTzTD ou NBI respectivement), les enthalpies de régénération de **S17** et **S18** sont moins exergoniques que celles de **S13** avec chaque électrolyte, mais ce résultat était prévisible. Elles restent néanmoins inférieures ou égales à $-0,3$ eV ce qui est amplement suffisant pour que le transfert soit favorable. Il faut également noter que les électrolytes **E2** et **E6** présentent des enthalpies de régénération extrêmement favorables, proches de $-1,0$ eV. Au regard de ces résultats, nous pouvons déjà affirmer que les propriétés thermodynamiques sont *a priori* très favorables au but recherché.

7 - Dispositifs et caractérisations photovoltaïques

Les performances des nouveaux sensibilisateurs **S17** et **S18** (Figure 107) ont été évaluées en dispositif p-DSSC et comparées aux performances du sensibilisateur apparenté **S13** dans les mêmes conditions expérimentales et avec les électrolytes **E1**, **E2**, **E5** et **E6** (Tableau 46).



Figure 107 : Photographie des solutions de teinture de S13 (gauche), S18 (milieu) et S17 (droite). Solvant : DCM/EtOH (1/1, v/v).

S18 offre les plus hautes performances photovoltaïques et l'ordre est le suivant quel que soit l'électrolyte employé : **S18**>**S13**>**S17**. La J_{sc} débitée par le colorant **S17** est le facteur le plus limitant malgré son spectre d'absorption panchromatique en solution (cf Figure 104). En effet, la densité de courant de court-circuit pour ce sensibilisateur ne dépasse pas $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ et elle est donc inférieure à celle débitée par **S13**. Cette observation est clairement mise en lumière par les spectres IPCE (ne dépassant guère 2% à 550 nm, Figure 108). Les tensions obtenues pour **S17** sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour **S13** sauf avec les électrolytes **E2** et **E5** avec lesquelles elles chutent dramatiquement (24 mV avec **E2**).

Tableau 46 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S13, S17 et S18 avec les électrolytes E1, E2, E5 et E6. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²)

Colorants	Electrolyte	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
S13	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	1,08 ± 0,06	77 ± 6	32,1 ± 0,4	0,026 ± 0,001
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	0,82 ± 0,01	145 ± 29	27,6 ± 0,9	0,033 ± 0,008
	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E5)	1,39 ± 0,11	143 ± 2	26,5 ± 0,1	0,052 ± 0,003
	T ₂ /T ⁻ (E6)	1,36 ± 0,02	185 ± 3	29,3 ± 0,4	0,074 ± 0,003
S17	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	0,27 ± 0,05	66 ± 11	31,1 ± 2,6	0,006 ± 0,003
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	0,17 ± 0,01	24 ± 1	20,9 ± 0,2	0,001 ± 0,000
	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E5)	0,14 ± 0,01	77 ± 0	28,5 ± 0,1	0,003 ± 0,000
	T ₂ /T ⁻ (E6)	0,44 ± 0,03	153 ± 5	30,5 ± 0,9	0,021 ± 0,001
S18	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	2,90 ± 0,12	139 ± 3	35,5 ± 0,3	0,143 ± 0,004
	Co ^{III} /Co ^{II} (E2)	1,95 ± 0,04	402 ± 5	30,3 ± 0,4	0,238 ± 0,004
	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E5)	2,89 ± 0,25	197 ± 2	32,3 ± 0,2	0,183 ± 0,019
	T ₂ /T ⁻ (E6)	2,91 ± 0,07	241 ± 3	29,4 ± 0,7	0,206 ± 0,005

Le LHE ne semble pas être responsable des faibles performances enregistrées car les électrodes teintées avec **S17** sont très colorées et noires. Malgré les propriétés électrochimiques compatibles avec les processus d'injection et de régénération du sensibilisateur, nous avons pu mettre en lumière que l'orbitale HOMO de **S17** est répartie sur la molécule entre le fragment BTd et BTzTd et non localisée à proximité des fonctions d'ancrage. Or, la transition majoritaire correspond à une transition HOMO→LUMO, localisée sur le BTzTd. Il est donc très probable qu'après excitation, la distance séparant le semi-conducteur de l'orbitale HOMO du sensibilisateur soit un frein majeur au processus d'injection. Seule la transition HOMO-1→LUMO, minoritaire dans la transition S₀→S₁, contribue alors réellement à l'injection de charges dans le SCp. Une interprétation similaire a déjà été faite avec la première série de molécules de type « donneur-accepteur » développées au cours de ce chapitre.

Il en va tout autrement des résultats obtenus avec **S18**. L'ajout d'un accepteur non-conjugué provoque une hausse importante des performances quel que soit l'électrolyte employé. Les valeurs de J_{sc} sont plus que doublées par rapport à celles obtenues avec **S13** avec tous les électrolytes et atteignent 2,9 mA.cm⁻². Comme développé dans le Chapitre II, cet effet provient certainement d'une séparation de charges à longue durée de vie même si cela mériterait d'être confirmé par spectroscopie d'absorption transitoire. De plus, un des points très intéressants des résultats obtenus réside dans l'augmentation spectaculaire des tensions mesurées par rapport à celles obtenues avec **S13**. En effet, cette dernière voit sa

valeur doublée par exemple avec **E1** et dépasse 400 mV avec **E2** ce qui permet d'atteindre un rendement de photo-conversion de 0,24%.

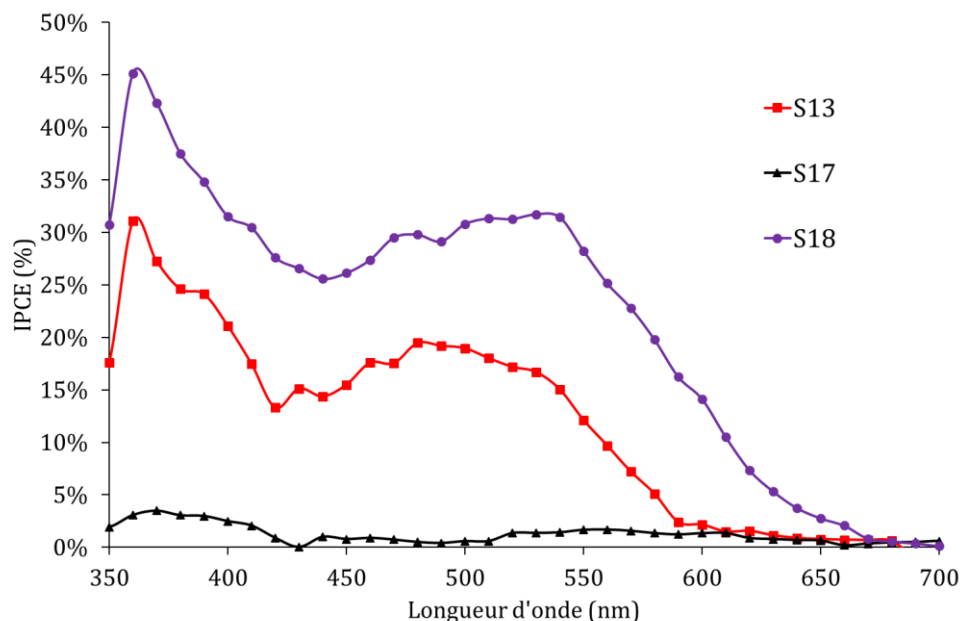


Figure 108 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S13 (rouge), S17 (noir) et S18 (violet) utilisant l'électrolyte E6.

Au global, l'ajout d'un deuxième accepteur d'électron (BTzTD) conjugué au corps du colorant **S13** a un effet très défavorable. Ce résultat provient du fait que l'orbitale HOMO est fortement décalée au milieu de la molécule, ce qui limite l'étape d'injection de charges. L'utilisation d'un motif donneur plus puissant que la TPA pourrait corriger ce problème. En revanche, l'introduction du motif NBI non conjugué à **S13** améliore fortement les propriétés photovoltaïques car il permet très probablement de réduire les recombinaisons de charges géminées. Cette simple modification a donc un impact très important sur le rendement de photo-conversion qui a plus que triplé par rapport à **S13**.

8 - Conclusions

L'étude menée sur la synthèse et la caractérisation de molécules donneur-accepteur possédant deux accepteurs nous a permis de mettre en évidence une fois de plus l'enjeu capital que représente la localisation de l'orbitale HOMO en dépit des propriétés thermodynamiques favorables. Le choix des groupes accepteurs est déterminant pour assurer le bon fonctionnement d'un colorant. Cette étude nous a cependant permis de montrer la généralité de la méthode consistant à introduire un accepteur NBI en l'appliquant à une molécule « push-pull » simple. Le NBI, de par sa capacité à induire de longues et distantes séparations de charges a permis d'accroître de manière très significative les performances développées par un sensibilisateur simple en atteignant une densité de courant de court-circuit proche de 3 mA.cm⁻² et une tension de circuit ouvert supérieure à 400 mV.

E. Conclusions et perspectives du chapitre

Après avoir introduit un nouvel accepteur (BTzTD), jamais utilisé dans des colorants pour p-DSSC, et montrer son potentiel en synthétisant un colorant similaire au **P1**, nous avons développé cinq autres sensibilisateurs variant par la nature de l'accepteur et le connecteur π -conjugué le reliant au groupe donneur. Ces molécules ont été caractérisées par des méthodes spectroscopiques, électrochimiques et modélisées par des calculs TD-DFT dans le but d'étudier leur compatibilité avec la sensibilisation de NiO. Les influences de l'accepteur d'électrons et du degré de conjugaison du connecteur ont été mises en évidence. Les différences de performances photovoltaïques entre chaque sensibilisateur ont été expliquées par la position relative des orbitales frontières issues des calculs TD-DFT. Cela a permis de montrer que l'accepteur BTzTD, bien que permettant d'accroître significativement la collecte de lumière sur le spectre visible, est peu adapté aux électrolytes classiques à l'iode. Des investigations supplémentaires en termes de cinétique de transfert électronique mériteraient d'être réalisées, notamment par spectroscopie d'absorption transitoire. De plus, les sensibilisateurs utilisant un connecteur fluorène et un accepteur BTzTD (colorants **S12** et **S13**) se sont révélés les plus performants. Le développement du concept de sensibilisateur possédant deux accepteurs successifs a montré l'influence très importante de l'accepteur terminal sur les propriétés de la molécule. La localisation de l'orbitale HOMO, lorsque la transition majoritaire correspond à une transition HOMO $\rightarrow$ LUMO, est un point crucial car cette dernière se fera entre le cœur de la molécule et l'accepteur final. Le développement de molécules possédant un connecteur π -conjugué de grande taille comme celle développée par Bauerle *et al.*^[20] pourrait être une voie salutaire pour effacer cette problématique. A la lumière de ces résultats, un autre point apparaît déterminant pour la conception de nouvelles molécules « push-pull » efficaces ; il s'agit de nouveaux motifs donneurs plus riches en électrons. En effet, comme déjà remarqué dans le Chapitre II, l'effet donneur du motif triphénylamine substitué par des groupes acide carboxylique est très affaibli voire inexistant. Pour concevoir des molécules donneur-accepteurs possédant des accepteurs puissants et conserver les propriétés orbitales adéquates, il est donc nécessaire d'utiliser des motifs donneurs plus riches en électrons. Deux possibilités s'offrent alors : la première consiste à utiliser d'autres structures dont le caractère donneur est plus affirmé, associé à des acides carboxyliques (un exemple d'une molécule ayant fait l'objet d'une étude préliminaire au laboratoire est montré en Figure 109) ; une deuxième consiste à développer de nouvelles fonctions d'ancrage possédant un caractère électronique neutre, ou encore plus propice, un caractère électrodonneur. Ce champ d'étude sera développé dans le Chapitre V.

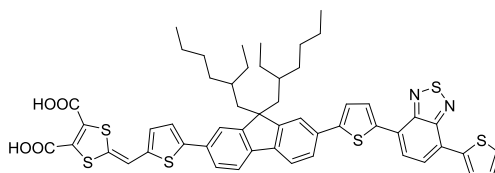


Figure 109 : Molécule à l'étude utilisant un nouveau groupe donneur.

Chapitre V : Nouveaux sensibilisateurs de type pérylène monoimide : étude de la fonction d'ancrage

A. Contexte et enjeux

Dans une DSSC, le greffage du colorant à la surface du semi-conducteur est réalisé de manière covalente. La fixation du sensibilisateur a une forte influence sur la cinétique des transferts électroniques entre le SC et le colorant.^[12] Même si l'acide carboxylique est la fonction d'ancrage la plus couramment employée, il est important de signaler dès à présent que, du fait de ses propriétés électroattractrices, elle ne constitue probablement pas la fonction d'ancrage la plus adaptée pour les p-DSSC. En effet, le colorant a pour vocation de recevoir un électron provenant du semi-conducteur. Introduire un groupe électroattracteur proche de la fonction d'ancrage, c'est rapprocher la densité électronique localisée sur le sensibilisateur à l'état réduit de la lacune injectée dans le SCp et donc favoriser les recombinaisons de charges géminées. En outre, le caractère électroattracteur de la fonction d'ancrage induit une orientation du moment dipolaire du colorant vers le NiO et donc dans le sens inverse à celui recherché.

Il existe trois principaux enjeux motivant l'étude de nouvelles fonctions d'ancrage pour remplacer l'acide carboxylique dans les colorants pour les p-DSSC :

- Le premier réside dans le fait d'employer une fonction d'ancrage possédant des propriétés électrodonneuses. L'objectif est alors de concevoir des colorants avec un groupe d'ancrage dont le caractère donneur n'est pas atténué (contrairement au groupe triphénylamine-diacide carboxylique utilisé classiquement). L'orbitale HOMO localisée sur la fonction d'ancrage assure alors un recouvrement avec la bande de valence du SCp pour favoriser l'étape d'injection (Figure 110).

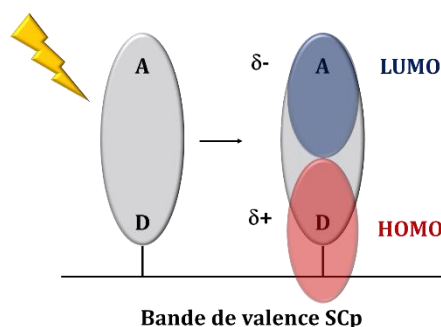


Figure 110 : Représentation schématique des orbitales HOMO et LUMO dans leurs configurations optimales pour les p-DSSC.

- Le deuxième repose sur l'énergie de la liaison établie entre le semi-conducteur et le sensibilisateur et donc sur la stabilité de l'ancrage. Il s'agit alors d'accroître l'énergie de liaison entre le sensibilisateur et le SCp et ainsi d'accroître la constante d'association,

d'éviter la désorption, et aussi de maximiser le taux de greffage sur la surface. Ceci aura un impact favorable sur la collecte de la lumière et diminuera les recombinaisons de charges interfaciales en limitant la présence de surfaces vierges. Il s'agit d'un enjeu très important pour le développement de la photoélectrocatalyse pour la production d'hydrogène qui s'effectue souvent en milieu aqueux.^[49,148,197,198]

- Le troisième porte sur la capacité à explorer d'autres semi-conducteurs tels que les oxydes mixtes (LaOCuS, CuGaO₂...) ou non-oxydes. En effet, il existe une variété importante de semi-conducteurs de type p.^[11,199] Les plus prometteurs ne sont pas nécessairement des oxydes (SiC, Ni(CN)₂, CuSCN,...). Développer des fonctions d'ancrage compatibles avec d'autres types de surface que les oxydes revient à lever des barrières pour exploiter d'autres SCp originaux.

Ainsi, pour les multiples raisons évoquées, il nous est apparu intéressant de préparer et étudier les propriétés de sensibilisateurs porteurs de nouvelles fonctions d'ancrage tout en conservant, autant que possible, des propriétés optiques et électrochimiques semblables.

B. Nouvelles molécules développées

1 - Présentation du projet : Sensibilisateurs cibles

Le chromophore pérylène monoimide (PMI) a été choisi comme base pour la conception de ces nouveaux sensibilisateurs pour plusieurs raisons.^[200] Premièrement, il possède une bande d'absorption dans le visible avec un coefficient d'extinction molaire élevé^[201] et un potentiel de réduction voisin de -1,0 V/ECS, ce qui en fait un bon accepteur électronique. Deuxièmement, son utilisation a déjà démontré des résultats intéressants dans les p-DSSC, même avec des sensibilisateurs possédant une structure simple.^[39] Ensuite, grâce à la substitution possible par des atomes de brome, il a l'avantage d'être facilement fonctionnalisable. Enfin, le laboratoire d'accueil est riche d'une longue expérience sur de tels composés.^[202-204] Il a été choisi d'introduire une triple liaison C-C entre la fonction d'ancrage et le chromophore afin d'assurer le couplage électronique entre les deux parties et d'observer au mieux les effets de la fonction d'ancrage sur l'ensemble du sensibilisateur (Figure 111).

Malgré l'étude préliminaire de plusieurs fonctions d'ancrage pour les p-DSSC dans la littérature (cf Chapitre I : acac^[84], acide phosphonique^[86], pyridine^[83]...), il est difficile de les comparer les unes aux autres en raison de la disparité des sensibilisateurs étudiés. En effet, les propriétés d'absorption et électrochimiques des sensibilisateurs étudiés sont très différentes. L'objectif de cette étude est d'explorer de nouveaux sensibilisateurs, simples d'accès et permettant une comparaison directe d'une série étendue de fonctions d'ancrage différentes (Figure 111).

Nous avons sélectionné plusieurs fonctions permettant potentiellement la chimisorption d'un sensibilisateur : l'acide carboxylique (qui sera étudiée à titre de référence **S19**), l'acide phosphonique (**S25**), l'acétylène acétone (**S24**) et la pyridine (**S21**). Ces quatre fonctions ont déjà été employées sur NiO mais nous

souhaitons ici les comparer entre elles. De plus, l'acide dipicolinique (**S23**), l'hydroxyquinoline (**S22**), l'amine (**S20**) et l'alkoxysilane (**S26**) ont été sélectionnés (Figure 111). Les ligands de type hydroxyquinoline et acide dipicolinique sont bien connus dans la littérature pour la formation de complexes stables avec le nickel (II)^[205,206] et ont déjà été mis à profit dans les n-DSSC.^[207,208] Les amines aromatiques peuvent être utilisées pour la fonctionnalisation de surface même si les liaisons formées sont généralement faibles.^[209] Enfin, les alkoxysilanes semblent tout à fait intéressants du fait de leur forte affinité pour les oxydes.^[209]

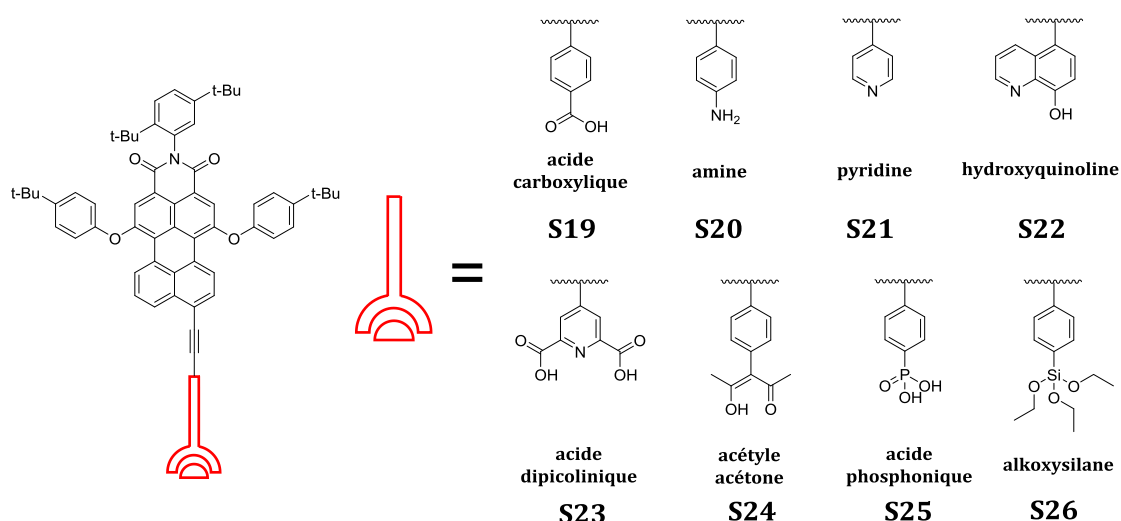


Figure 111 : Structures des molécules cibles.

L'élaboration de ces sensibilisateurs vise à établir une bibliothèque de molécules possédant des propriétés d'absorption et électrochimiques semblables afin d'identifier directement l'effet de la fonction d'ancrage sur les performances photovoltaïques et la stabilité de la liaison avec le NiO.

2 - Synthèse des composés cibles

a. Un intermédiaire clé : V-3

Les sensibilisateurs étudiés variant par leurs fonctions d'ancrage, une synthèse divergente (par réaction de Sonogashira) à partir d'un intermédiaire commun s'est imposée naturellement. Le centre chromophorique **V-3** a donc été synthétisé dans un premier temps (Figure 112). La synthèse de cet intermédiaire clé est décrite dans la littérature^[210] et bien connue au sein du laboratoire pour la conception de sensibilisateurs de SCp.^[39,210-212]

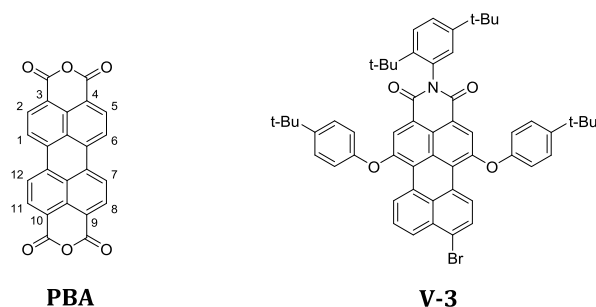


Figure 112 : Structure du pérylène bis anhydride (PBA) et numérotation des carbones substituables et structure de l'intermédiaire V-3.

L'intermédiaire **V-3** a donc pu être obtenu en trois étapes à partir du réactif de départ pérylène bisanhydride (PBA, Schéma 39). La réaction hydrothermale de ce produit en présence d'acétate de zinc et de la ditertbutylaniline dans un mélange eau/imidazole fondu comme solvant donne l'intermédiaire **V-1** avec un rendement de 58%. Il s'agit d'une réaction d'imidification associée à une décarboxylation qui nécessitent d'être réalisées en autoclave à 190 °C.^[210] Une hausse de pression est observée lors de cette réaction et traduit notamment la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. La réaction suivante consiste en la bromation sélective du cœur pérylène en position 1, 6 et 9.^[210] Il est important de bien contrôler le temps de réaction afin d'éviter la formation du dérivé tetrabromé inséparable du produit désiré. Cette réaction conduit toujours à la formation d'un mélange avec les dérivés dibromés qui peuvent être séparés par chromatographie sur silice. L'intermédiaire **V-2** a ainsi pu être isolé avec un rendement de 51%. L'intermédiaire clé **V-3** a été obtenu ensuite par double réaction de Ullmann entre **V-2** et le paratertbutylphénol.^[202] Le phénol est introduit à hauteur de 2,5 équivalents afin d'éviter la formation majoritaire du dérivé tris-O-arylé. Ce dernier, ainsi que les produits de bis-O-arylation, ont également pu être observés à la suite de cette réaction. Encore une fois, une purification précautionneuse sur colonne de silice est nécessaire afin d'obtenir le composé **V-3** qui servira de point de départ pour tous les sensibilisateurs synthétisés dans ce chapitre variant uniquement par leurs fonctions d'ancrage. Ce composé a pu être obtenu à hauteur de 1,5 g.

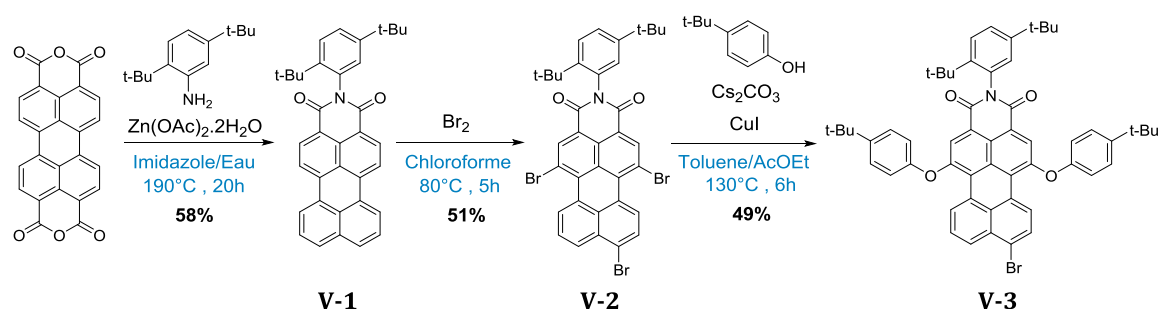


Schéma 39 : Préparation de l'intermédiaire clé V-3.

b. La fonctionnalisation par réaction de Sonogashira

La préparation de l'intermédiaire **V-3** rend possible la stratégie de synthèse divergente afin d'obtenir de multiples sensibilisateurs possédant les fonctions d'ancrage visées. Comme décrit précédemment, la réaction de Sonogashira est ici tout à fait adaptée à cette phase de fonctionnalisation. L'emploi de réactifs commerciaux ou facilement accessibles possédant une fonction alcyne terminale tels que l'acide 4-éthynylbenzoïque, la 4-éthynylaniline et la 4-éthynylpyridine dans une réaction de Sonogashira a permis d'isoler directement après simple colonne chromatographique les sensibilisateurs **S19**, **S20** et **S21** avec de bons rendements de formation allant de 80% pour **S21** à 95% pour **S20** (Schéma 40).

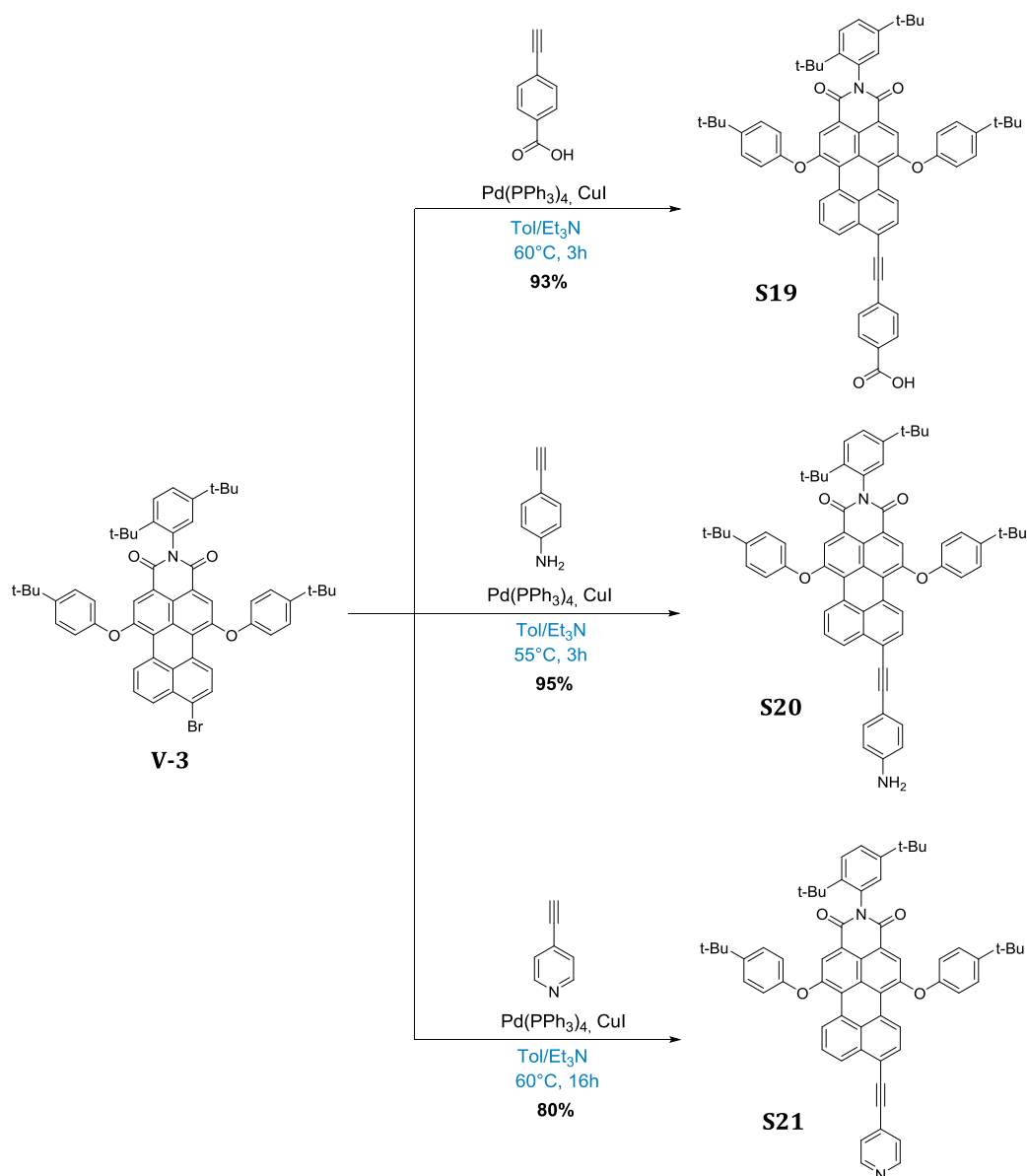


Schéma 40 : Fonctionnalisation de **V-3** pour la préparation de **S19**, **S20** et **S21**.

La même stratégie a été adoptée pour obtenir les sensibilisateurs possédant une fonction d'ancrage hydroxyquinoline et acide dipicolinique. Pour ces deux colorants en revanche, la préparation de l'intermédiaire possédant un alcyne terminal a été nécessaire. De plus, le caractère chélatant de ces deux

groupes fonctionnels a nécessité leur protection afin de faciliter les étapes de purification et de synthèse utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition.

Les travaux de Montes *et al.* sur la conception et l'ajustement de propriétés en fonction du ligand de complexes d'aluminium AlQ_3 ont permis de synthétiser en trois étapes l'hydroxyquinoline possédant un alcyne terminal et dont la fonction phénol est masquée par un groupe protecteur Boc.^[133] L'hydroxyquinoline bromée en position 5 est tout d'abord protégée par réaction avec le dicarbonate de di-tert-butyle en présence de DMAP catalytique (Schéma 41). L'intermédiaire **V-4** est ainsi obtenu avec un rendement presque quantitatif. Une réaction de Sonogashira employant $Pd(PPh_3)_4$ et CuI comme système catalytique permet de fonctionnaliser la molécule par un alcyne. Du fait de la faible stabilité du groupe TMS, la déprotection est effectuée sans purification intermédiaire. Le choix de l'utilisation de fluorure pour la déprotection s'est imposé en raison de la sensibilité du groupement Boc, même en milieu basique. Ainsi, le traitement par du fluorure de potassium (KF) permet d'isoler l'intermédiaire souhaité **V-5**.

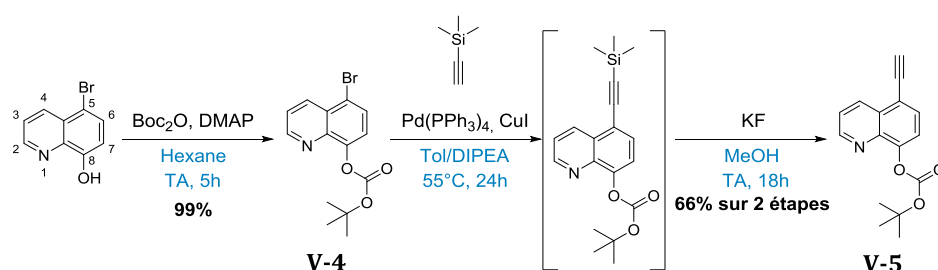


Schéma 41 : Synthèse du précurseur hydroxyquinoline substitué par un alcyne terminal V-5.

Le précurseur du sensibilisateur possédant une fonction d'ancrage acide dipicolinique a été obtenu en utilisant une stratégie de synthèse similaire à celle qui vient d'être présentée pour **V-5** (Schéma 42). Seul le groupe protecteur choisi représente une différence. Afin de synthétiser l'intermédiaire **V-7**, il a néanmoins été nécessaire de préparer le dérivé halogéné (**V-6**), réactif pour une réaction de Sonogashira (Schéma 42). Dans un premier temps, l'acide chélidamique hydraté est mis en présence de PBr_5 fraîchement préparé (à partir de PBr_3 et Br_2) et chauffé à 90 °C pendant 4 h. Cette réaction consiste à substituer l'hydroxyle du cycle aromatique par un atome de brome et par la même occasion à activer les deux fonctions acide carboxylique en bromure d'acyle. Un traitement immédiat par de l'éthanol absolu a permis d'isoler **V-6** conformément à la procédure décrite en premier par Takalo *et al.*^[213] La substitution du brome par un alcyne protégé (TMS) est ensuite réalisée par couplage de Sonogashira selon des conditions adaptées de publications de Takalo *et al.* et Latva *et al.*^[214,215] L'intermédiaire obtenu est directement mis en réaction dans le méthanol en présence de carbonate de potassium (K_2CO_3) selon la méthode décrite par Takalo *et al.* dans l'éthanol.^[216] De manière inattendue mais finalement prévisible, le produit isolé correspond au produit possédant un alcyne terminal mais ayant subi en parallèle une trans-estérification avec le méthanol. Cette réaction fortuite ne représente pas une problématique particulière puisque la réactivité de tels esters méthyliques est semblable à celle d'esters éthyliques. En revanche, cette sous-réaction met en lumière une méthode douce de déprotection des esters, importante pour l'obtention du produit final désiré **S22**.

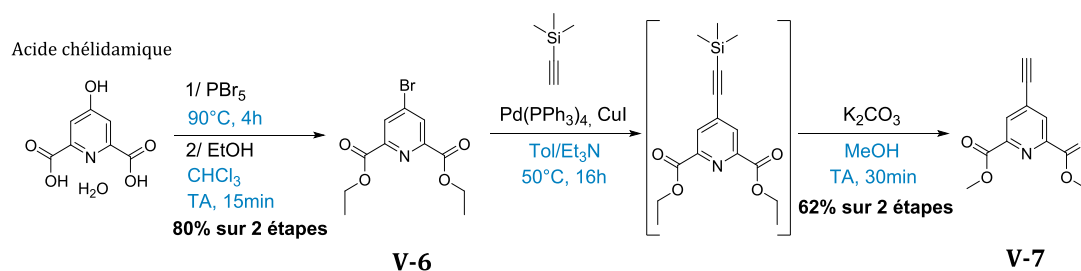


Schéma 42 : Synthèse du précurseur d'acide dipicolinique substitué par un alcyne terminal V-7.

Une fois en possession des intermédiaires précurseurs de la fonction hydroxyquinoline et acide dipicolinique, la synthèse des sensibilisateurs visés emprunte la même voie que celle qui a été décrite pour les sensibilisateurs **S19**, **S20** et **S21**. Un couplage de Sonogashira entre l'intermédiaire **V-3** et **V-7** permet d'obtenir le produit **V-9** (Schéma 43). Ce dernier est ensuite déprotégé en présence d'eau en milieu légèrement basique (K_2CO_3) à 50°C . Un traitement acide et une filtration permettent d'obtenir le sensibilisateur **S22**.

La réaction entre les intermédiaires **V-3** et **V-5** dans les conditions de Sonogashira permet d'obtenir l'intermédiaire **V-8** avec un rendement de 69% (Schéma 43). La déprotection de l'hydroxyquinoline est réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites par Montes *et al.* en présence de pipéridine en environ 5 minutes.^[133] Cependant, même si la réaction de déprotection est très efficace, elle génère la Boc-pipéridine comme sous-produit. La présence de l'hydroxyquinoline interdisant le recours à une méthode de purification sur gel de silice ou d'alumine, l'élimination de cette impureté par exclusion stérique (sur HPLC préparative) a été mise en œuvre. Malheureusement, cette méthode a conduit à une dégradation irréversible du produit final. La solution la plus simple consistait alors à faire précipiter le produit sélectivement, ce qui a pu être réalisé dans l'acétonitrile et a permis d'isoler le sensibilisateur **S22** avec un rendement de 67%.

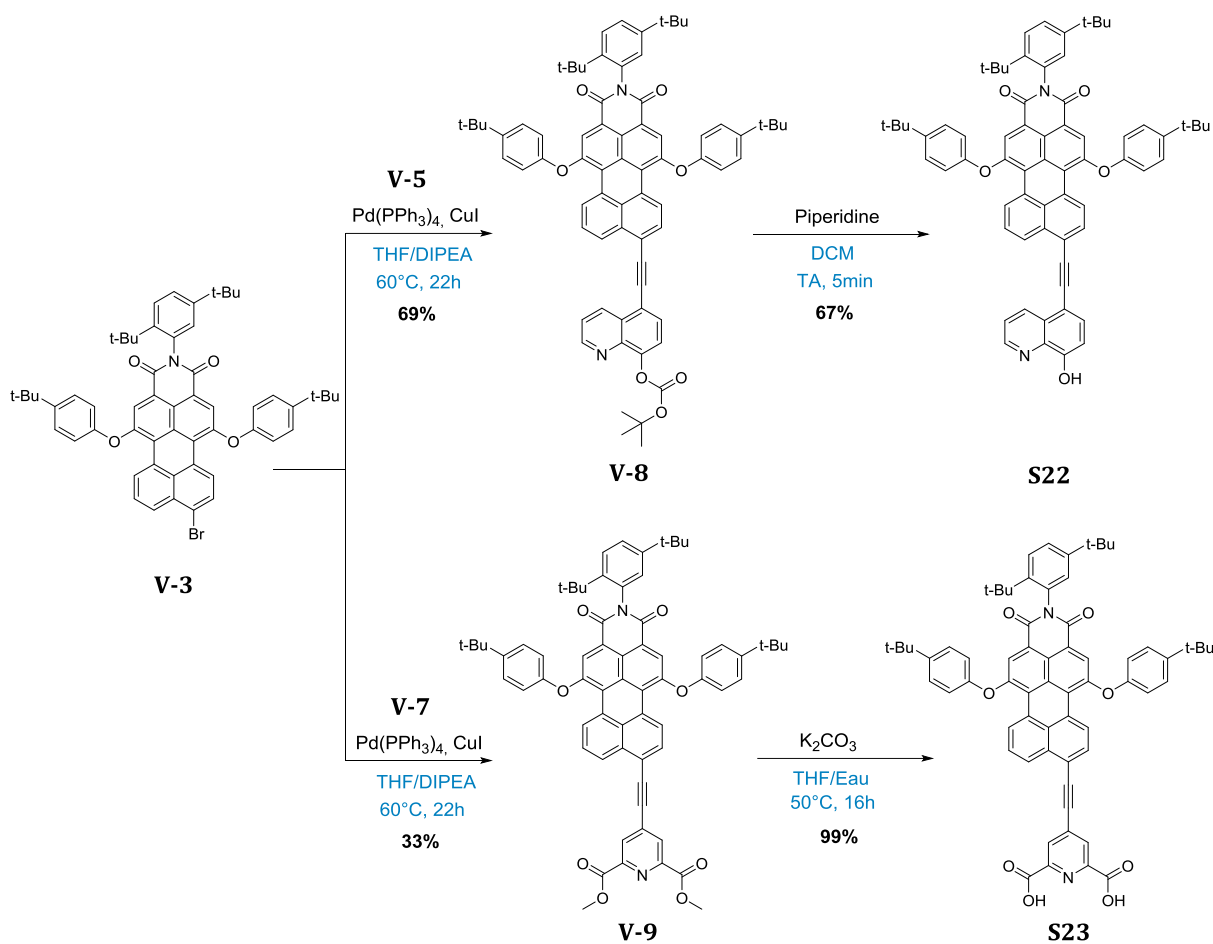


Schéma 43 : Préparation des sensibilisateurs **S22** et **S23** à partir des intermédiaires **V-3**, **V-8** et **V-9**.

c. Les fonctions d'ancrage : acide phosphonique, acétylacétone et alkoxyasilane

Au regard de la littérature existant sur l'introduction d'acide phosphonique, de fonction acétyle acétone, ou encore d'alkoxyasilane, nous avons opté pour la synthèse d'un deuxième intermédiaire halogéné clé comportant déjà l'enchainement phényléthynyle et permettant de jouer le rôle de plateforme de synthèse pour les autres fonctions d'ancrage cibles. La première stratégie de synthèse pour l'obtention de l'intermédiaire **V-12** (PMI-iodé, Schéma 45) reposait sur une réaction de Sandmeyer sur le composé **S20** (PMI amine), passant par la formation d'un sel de diazonium puis la substitution de ce dernier par un atome d'iode en présence de CuI . Malgré de bons résultats obtenus pour cette réaction, la formation concomitante du produit non halogéné et la séparation impossible de ces deux molécules nous a conduits vers une autre stratégie de synthèse décrite ci-après.

L'introduction d'un alcyne est réalisée par un couplage de Sonogashira entre le produit **V-3** et l'éthynyltriméthylsilane. La déprotection du TMS donne accès au composé **V-11** (Schéma 44) conformément à la méthode décrite préalablement par Odobel *et al.*^[203,204]

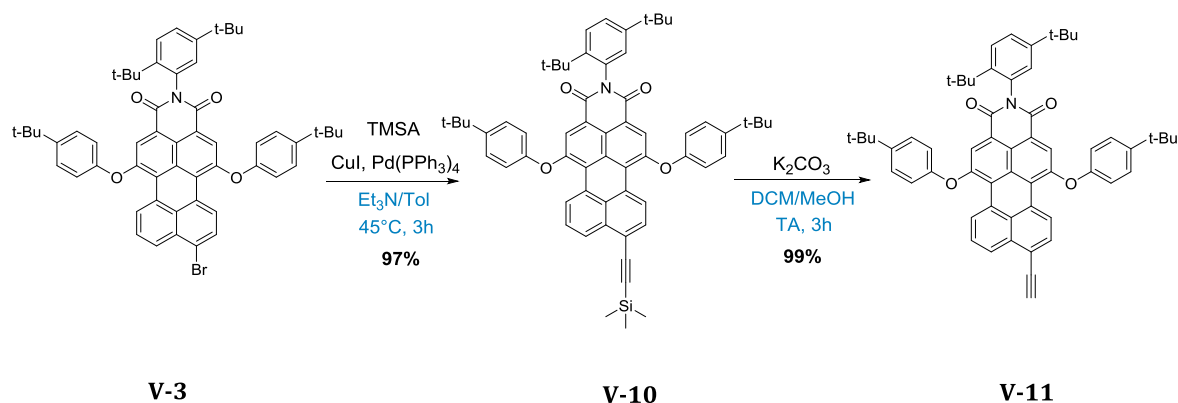


Schéma 44 : Synthèse de l'intermédiaire V-11.

L'intermédiaire **V-11** a ensuite été mis en réaction dans un couplage de Sonogashira avec le 1,4-diiodobenzène en fort excès (20 eq) afin d'empêcher la formation du produit issu de deux couplages successifs (sur les deux positions halogénées du diiodobenzène). Une simple purification par chromatographie sur gel de silice a alors permis d'isoler l'intermédiaire **V-12** majoritairement avec un rendement de 81% (Schéma 45).

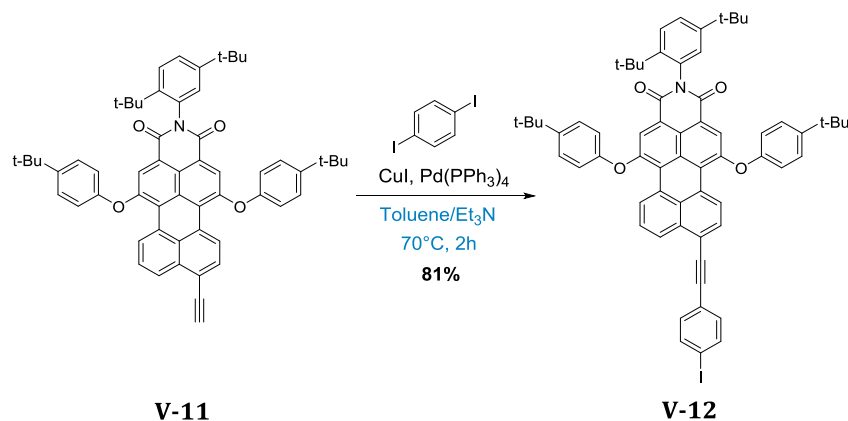


Schéma 45 : Préparation de l'intermédiaire V-12.

L'acétylène (Acac)

L'introduction de l'acétylène (substitué en position 3) peut être réalisée de plusieurs manières au regard des méthodologies développées dans la littérature.^[217] Le choix a été limité aux réactions donnant accès à la formation de liaisons carbone-carbone d'hybridation sp^2 dans le but d'obtenir la molécule souhaitée. La première stratégie explorée a consisté à faire réagir un motif aromatique iodé avec l'acétylène en présence d'un sel de cuivre (I) utilisant un ligand L-proline, dans des conditions proches de celles développées pour la réaction d'Ullmann. Cette méthode a été introduite en 2005 par Jiang *et al.* et a été utilisée depuis de nombreuses fois, notamment pour la synthèse de colorants.^[218,219] Elle a été reproduite avec l'intermédiaire **V-12** sans succès ; en effet seul le réactif pérylène monoimide a pu être isolé même après 48h de réaction à 140 °C avec quelques sous-produits de dégradation. Une autre stratégie consiste à utiliser le motif isoxasole comme précurseur de la fonction acétylène désirée.^[220] Cette méthode a été

appliquée au composé **V-12** via un couplage de Suzuki avec l'ester boronique de l'isoxasole susmentionné en présence de carbonate de césium comme base et de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ comme précurseur catalytique, pour donner l'intermédiaire **V-13**, de la même manière que la méthode décrite par Warnan *et al.*^[84] (Schéma 46).

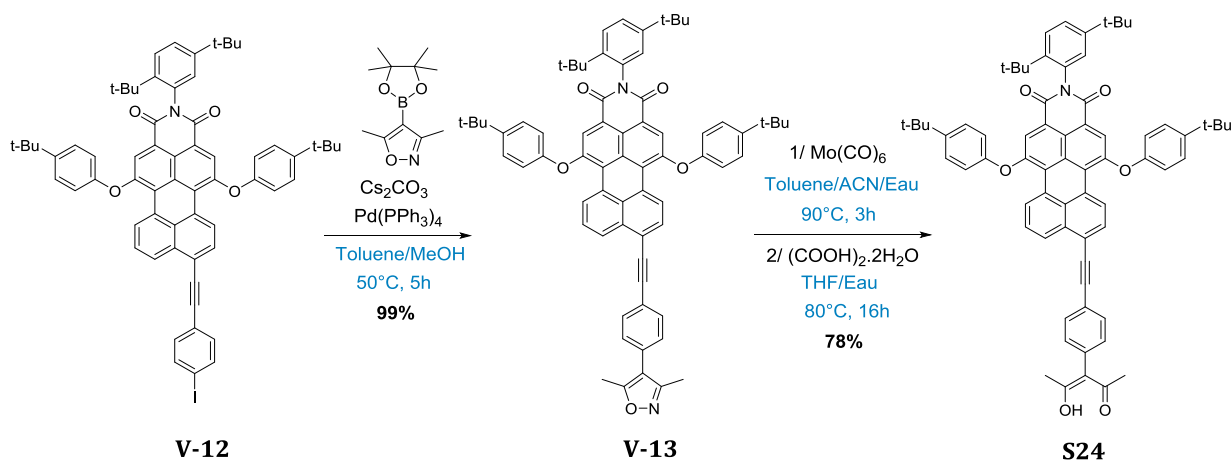


Schéma 46 : Préparation en deux étapes du sensibilisateur S24.

Il existe ensuite plusieurs méthodologies pour réaliser l'ouverture du cycle isoxasole, par exemple les conditions d'hydrogénation en présence de palladium ou de nickel de Raney.^[221,222] Cependant, ces dernières sont incompatibles avec l'alcyne du substrat **V-13**. D'autres méthodes en conditions dures font intervenir du sodium fondu ou de l'iodure de samarium.^[223,224] Une dernière méthode consiste à utiliser un complexe de molybdène hexacarbonyle en présence d'eau.^[225] Cette méthode possède l'avantage de procéder dans des conditions douces et d'être sélective, c'est pourquoi elle a été sélectionnée (Schéma 46). Le mécanisme d'ouverture de l'isoxasole passerait par un intermédiaire nitrène qui, après hydrolyse, donnerait accès à l'énamine comme décrit dans le Schéma 47.^[226] Une hydrolyse acide est ensuite nécessaire afin de transformer l'énamine (relativement instable) en cétoénol : forme la plus stable de la fonction Acac dans ces conditions (montré par RMN).

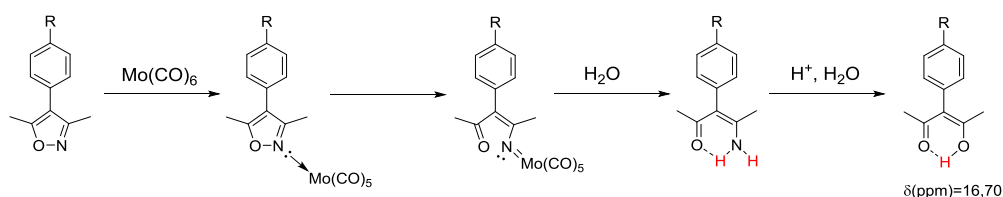


Schéma 47 : Mécanisme supposé pour la réaction d'ouverture de l'isoxasole en présence de $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

L'acide phosphonique

La création de liaison carbone-phosphore est souvent réalisée par réaction d'Arbuzov mais cette réaction n'est pas adaptée pour un cycle aromatique. C'est pourquoi de nombreuses méthodologies métal-

catalysées ont été développées pour accéder à ce type de composés afin de concevoir des molécules bioactives ou encore des ligands pour la catalyse.^[227] Les travaux précurseurs de Hirao *et al.* sur la formation de liaisons carbone-phosphore sur des halogénures de vinyl et plus tard sur des halogénures d'aryle représentent une réelle avancée en chimie hétérocyclique.^[228,229] Ces travaux ont ouvert la voie vers le développement du couplage, bien connu aujourd'hui, de Buchwald-Hartwig.^[230]

La synthèse de l'intermédiaire **V-14** reprend la méthodologie de synthèse développée par Hirao *et al.* sur le dérivé iodé **V-12** (Schéma 48). L'emploi de diéthyle phosphite et de triéthylamine comme base en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ permet d'isoler **V-14** avec un rendement de 93%, prouvant une fois de plus la large tolérance de cette réaction à de multiples groupes fonctionnels.

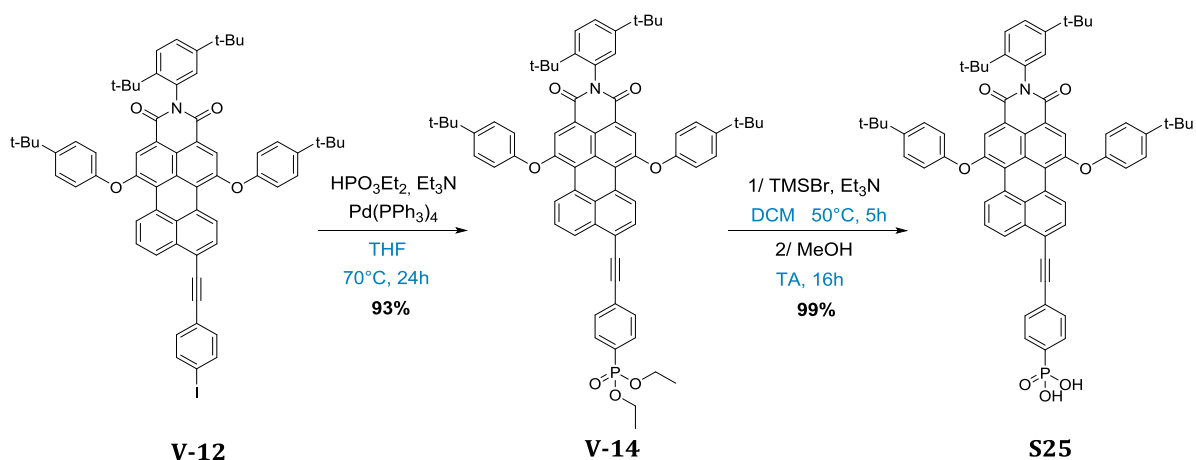


Schéma 48 : Synthèse du sensibilisateur possédant une fonction d'ancrage acide phosphonique.

La déprotection de l'acide phosphonique s'effectue dans des conditions douces en présence de TMSBr. L'hydrolyse des esters silylés ainsi formés, après un traitement acide pour régénérer l'acide phosphonique, fournit le sensibilisateur **S25** avec un rendement quantitatif.

L'alkoxysilane

L'alkoxysilane représente une fonction d'ancrage prometteuse du fait de sa forte affinité pour les oxydes donnant place à des réactions de fonctionnalisation rapides.^[209] L'hydrolyse de cette fonction directement sur la surface du semi-conducteur (TiO_2) a déjà montré des résultats intéressants.^[231,232]

L'accès à cette fonction reste néanmoins délicat sur des substrats multifonctionnels en raison d'une réactivité importante avec l'eau et les oxydes (comme SiO_2 par exemple). C'est pourquoi nous avons choisi d'introduire cette fonction en fin de synthèse afin d'éviter au maximum les étapes de purification. Les méthodologies d'insertion d'alkoxysilane passant par un intermédiaire magnésien sont peu appropriées ici en raison d'un grand nombre de fonctions susceptibles d'être instables en présence d'un tel réactif (carbonyle). C'est pourquoi nous avons premièrement choisi une méthodologie plus douce employant un catalyseur au palladium selon les travaux de Matta *et al.*^[231] Cette méthodologie n'a pas permis d'atteindre le sensibilisateur PMI souhaité (Figure 111, **S26**). Il est connu dans la littérature que des halogénures aromatiques appauvris en électrons sont moins réactifs pour cette réaction.^[233] C'est pourquoi, des

méthodes alternatives ont été mises au point employant notamment des catalyseurs au rhodium pour une réaction de C-H activation dans les travaux menés par Hartwig^[234] ou encore la réaction du triéthoxysilane sur un halogénure d'aryle dans les travaux de Murata *et al.*^[235] Cette réaction a été reproduite avec une conversion partielle du produit de départ et la formation de divers composés dont un majoritaire. Malheureusement, la purification de ce mélange s'est avérée impossible en raison de la trop grande instabilité des produits formés en conditions de purification (même par chromatographie par exclusion stérique). Nous avons alors choisi de réaliser la même réaction en remplaçant le triéthylalkoxysilane par un organosilatrane (Figure 113, Schéma 49).

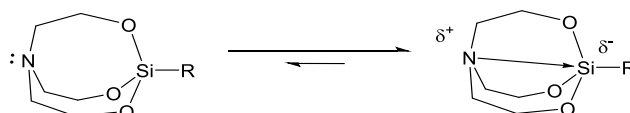


Figure 113 : Liaison transannulaire stabilisant l'organosilatrane.

En effet, en raison de la nature cyclique de l'organosilatrane et grâce à l'établissement d'une liaison transannulaire entre le doublet non liant de l'azote et le silicium, ce dernier est moins sensible à l'attaque de nucléophiles. La purification sur gel de silice a même pu être réalisée sur des molécules possédant ce groupement.^[236] L'optimisation de la réaction permettant l'introduction d'un organosilatrane réalisée par le même groupe de recherche (Murata *et al.*) employant le DABCO et un autre complexe de rhodium n'a pas non plus permis d'obtenir le composé voulu en raison d'une conversion très faible.^[237]

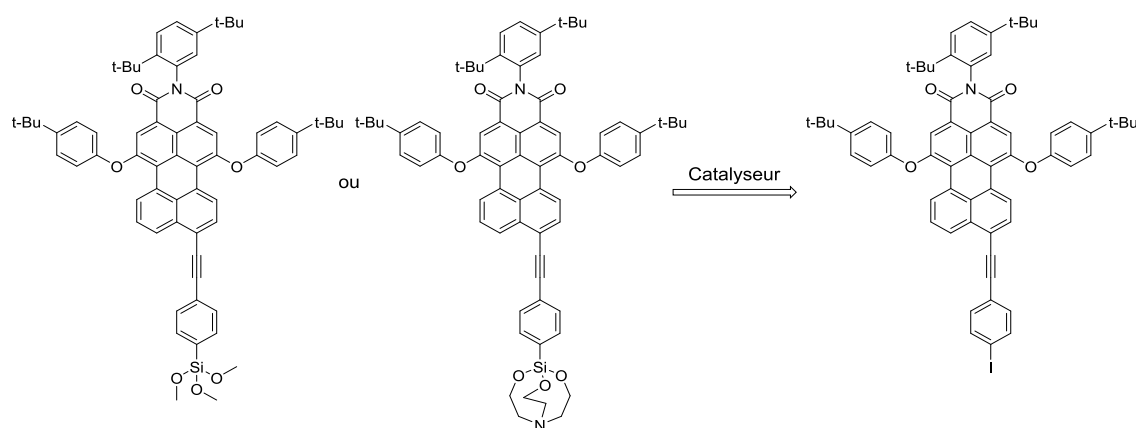


Schéma 49 : Première rétrosynthèse envisagée pour l'obtention de l'akoxysilane.

L'introduction directe ne donnant pas de bons résultats, il est donc probablement nécessaire d'introduire l'alkoxysilane plus tôt dans la synthèse. L'emploi d'un organosilatrane semble également à privilégier en raison de sa stabilité. La purification par chromatographie est souvent une étape nécessaire pour l'obtention de telles molécules complexes pures. La voie de synthèse la plus appropriée semble donc passer par l'introduction d'un synthon possédant un groupe organosilatrane et un alcyne terminal réactif pour une réaction de Sonogashira (Schéma 50), de manière similaire à la stratégie employée plus tôt dans ce chapitre pour d'autres sensibilisateurs. Ce synthon a de plus déjà été développé dans les travaux de

Brennan *et al.* [236] Il nécessite néanmoins la synthèse du dérivé présentant le groupe triéthoxysilane comme précurseur (Schéma 50).

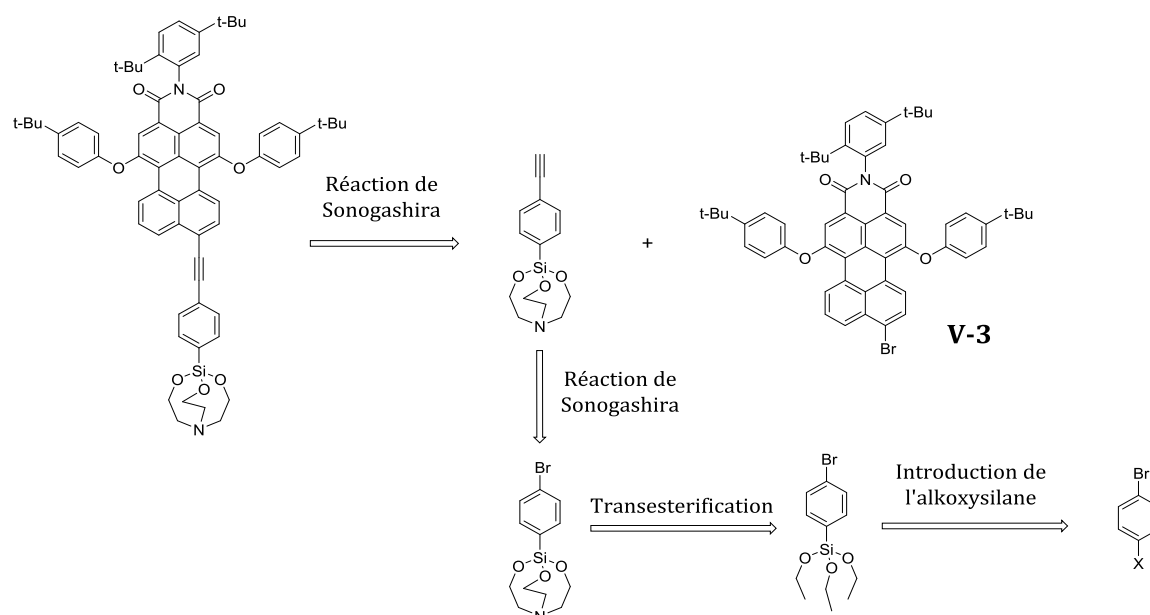


Schéma 50 : Rétrosynthèse du sensibilisateur possédant un groupe d'ancrage précurseur organosilatrane.

Par manque de temps cette synthèse n'a pas pu être réalisée mais semble la voie la plus appropriée pour accéder simplement à de multiples sensibilisateurs possédant cette fonction d'accroche.

3 - Caractérisations spectroscopiques (absorption et émission)

Afin de mieux comprendre et confronter les propriétés de ces nouveaux sensibilisateurs, une étude des propriétés d'absorption et d'émission a été réalisée sur les sensibilisateurs **S19**, **S20**, **S21**, **S22**, **S23**, **S24** et **S25** possédant une fonction d'ancrage variable (Figure 114).

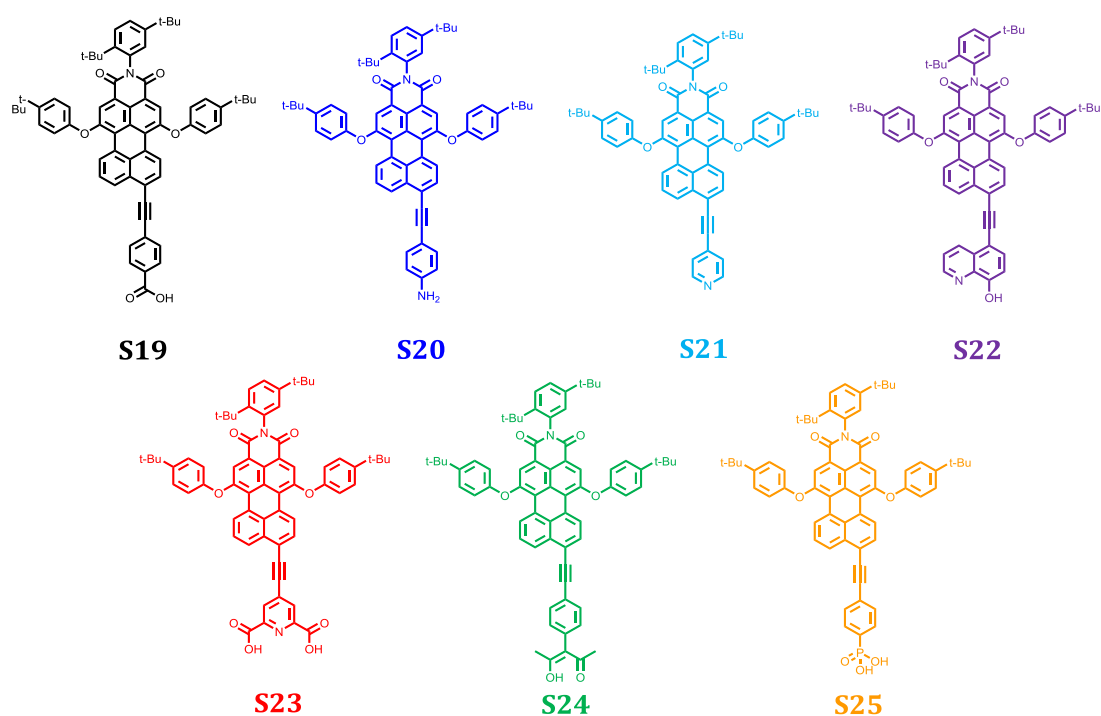


Figure 114 : Représentation des structures de 7 nouveaux sensibilisateurs étudiés.

Les spectres d'absorption et d'émission des molécules étudiées ont été enregistrés dans le DMF à température ambiante (Figure 115 et Figure 116) et leurs coefficients d'extinction molaire ont été déterminés (Tableau 47).

Les sensibilisateurs étudiés présentent des bandes d'absorption intenses entre 450 et 600 nm. Leurs maxima varient sensiblement entre 529 nm et 555 nm. Ces bandes d'absorption dans la région du visible correspondent à une transition de type $\pi-\pi^*$ ayant lieu entre les orbitales HOMO et LUMO localisées sur le cœur chromophorique pérylène.^[238] Le décalage sensible de cette bande d'absorption pour **S20** et **S22** par rapport aux autres sensibilisateurs (**S19** par exemple) est imputable à l'effet donneur apporté par les fonctions amine et phénol pour **S20** et **S22** respectivement (voir Figure 115 et Figure 116). L'ajout de substituants électrodonneurs sur le pérylène provoque la déstabilisation de l'orbitale la plus haute occupée du pérylène et une diminution du gap optique.

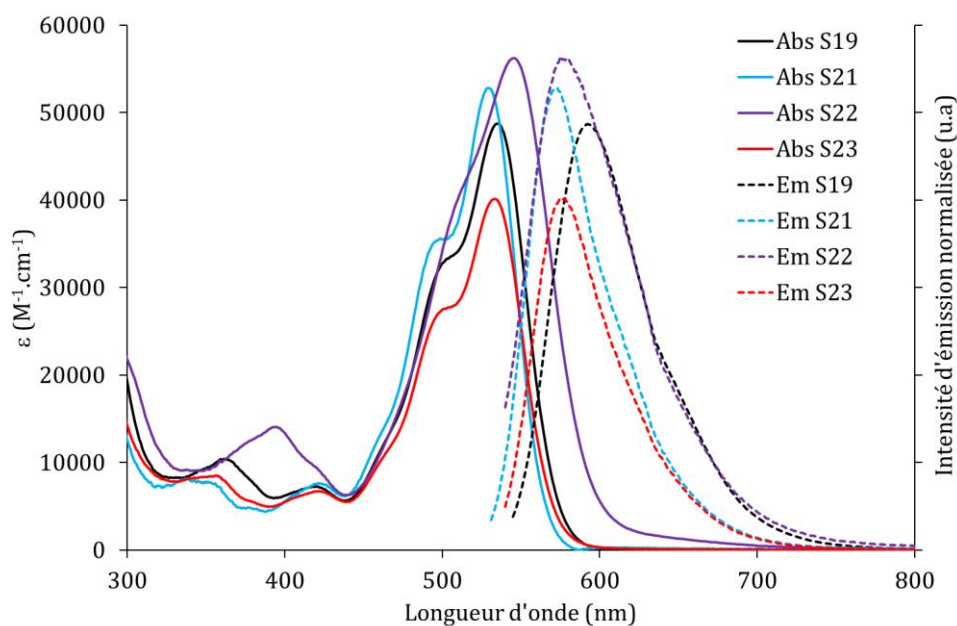


Figure 115 : Spectres d'absorption (trait plein) et spectres d'émission normalisés (tirets) de S19 (noir), S21 (bleu clair), S22 (violet) et S23 (rouge) excités sur leur maximum d'absorption dans le DMF à 298 K.

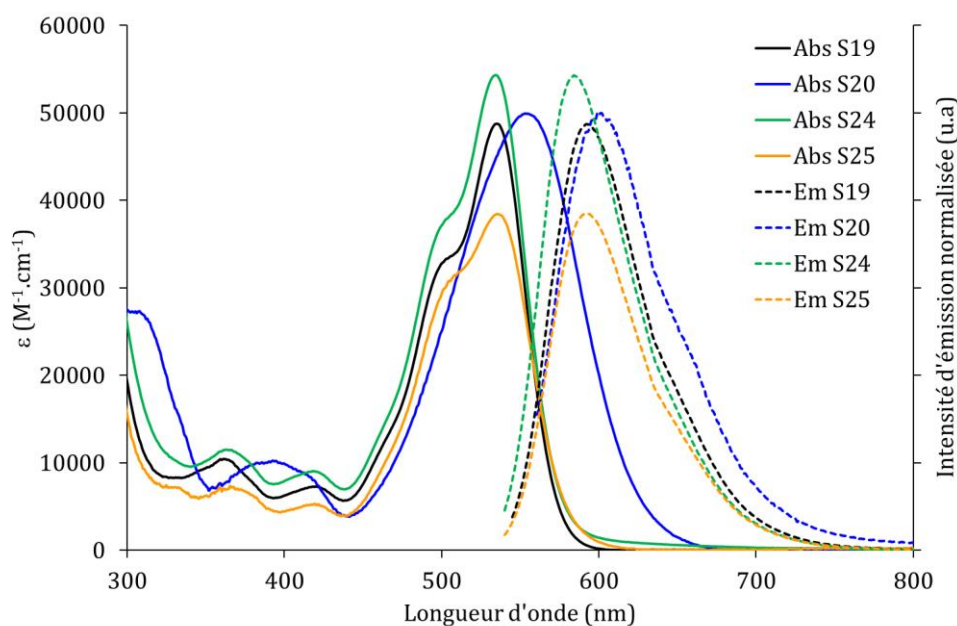


Figure 116 : Spectres d'absorption (trait plein) et spectres d'émission normalisés (tirets) de S19 (noir), S20 (bleu), S24 (vert) et S25 (orange) excités sur leur maximum d'absorption dans le DMF à 298 K.

Il faut noter la faible variation des coefficients d'extinction molaire (sur la longueur d'onde d'absorption maximale), ce qui est cohérent avec les faibles variations de structure. Cette observation permet de supposer que les colorants étudiés possèdent des propriétés d'absorption similaires ce qui correspond au but recherché. Néanmoins, il faut prendre en compte l'élargissement des bandes d'absorption de **S20** et **S22** qui leur confère une plus grande couverture spectrale.

Concernant les propriétés de fluorescence, tous ces sensibilisateurs présentent des bandes d'émission entre 575 nm et 600 nm associées à un déplacement de Stokes relativement faible de l'ordre de 50 nm qui traduit une faible énergie de réorganisation entre l'état fondamental et l'état excité du colorant. Le niveau d'énergie de l'état excité est pour chaque sensibilisateur voisin de 2,2 eV.

Tableau 47 : Données spectroscopiques de S19, S20, S21, S22, S23, S24 et S25 enregistrées dans le DMF à 298 K.

Colorants	λ_{abs} (ϵ) [nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{inter}}^{\text{b}}$ [nm]	E_{0-0}^{c} [eV]
S19	535 (48800) 421 (7300) 362 (10400)	592	561	2,21
S20	555 (49900) 393 (10300)	601	580	2,14
S21	529 (52800) 422 (7600) 338 (8200)	573	550	2,25
S22	546 (56200) 395 (14100)	575	561	2,21
S23	534 (40100) 422 (6700) 357 (8500)	575	554	2,24
S24	534 (54300) 419 (9100) 363 (11500)	584	558	2,22
S25	535 (38500) 419 (5300) 366 (7400)	592	563	2,20

a) longueur d'onde d'excitation correspondante au λ_{max} d'absorption du PMI b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission c) Calculé selon l'équation $E_{0-0} = 1240 / \lambda_{\text{inter}}$.

En conclusion sur cette partie, les sensibilisateurs présentés dans ce chapitre possèdent des propriétés d'absorption et d'émission assez similaires en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature pour des composés analogues.^[39] Cela permettra une comparaison plus simple des performances photovoltaïques, qui devraient refléter l'impact de la fonction d'ancrage.

4 - Electrochimie

Le comportement électrochimique des sensibilisateurs **S19** à **S25** a été évalué par voltampérométrie cyclique, voltammétrie différentielle pulsée et voltammétrie à vague carrée dans les conditions suivantes :

- Electrode de référence : Electrode au calomel saturée (ECS)
- Electrode de travail : Electrode de carbone vitreux
- Contre-électrode : Fil d'inox

- Electrolyte support : Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium à 0,1 M dans un mélange [95/5, v/v] dichlorométhane/diméthylformamide pour assurer une meilleure solubilité des sensibilisateurs finaux.

La Figure 117 représente les voltamogrammes cycliques de **S19**, **S20** et **S22**. Le Tableau 48 résume toutes les données électrochimiques des sensibilisateurs **S19** à **S25**.

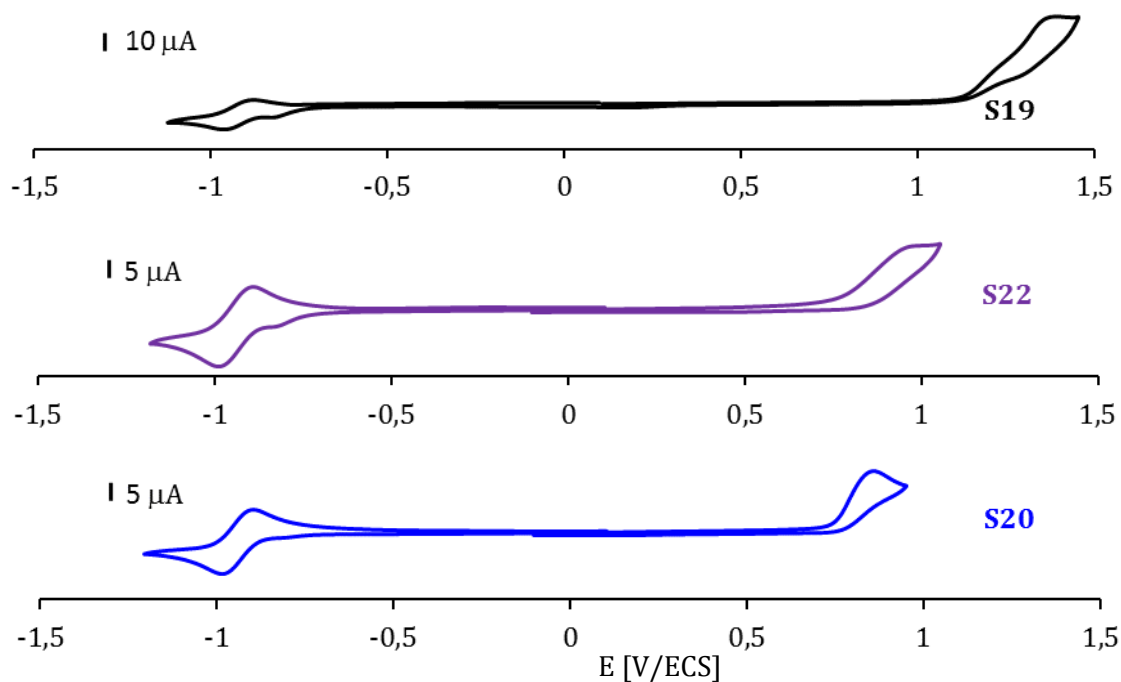


Figure 117 : Voltamogrammes cycliques des sensibilisateurs S19 (noir), S22 (violet) et S20 (bleu) dans une solution de TBAPF₆ (0,1 M) dans un mélange DCM/DMF (95/5) à température ambiante. Les potentiels sont référencés par rapport à l'ECS.

Tableau 48 : Données électrochimiques de S19 à S25 par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS)

Colorants	E (PMI ⁺ /PMI) [V] ^a	E _{1/2} (PMI/PMI ^{•-}) [V]	E (PMI [•] /PMI ^{•-}) ^b [V]
S19	1,20	-0,93	1,28
S20	0,83	-0,93	1,21
S21	1,18	-0,91	1,34
S22	0,96	-0,94	1,27
S23	1,25	-0,90	1,34
S24	1,10	-0,94	1,28
S25	1,19	-0,97	1,23

a) Processus non réversible, potentiel de pic b) Calculé selon l'équation : $E(\text{PMI}^{\bullet}/\text{PMI}^{\bullet-}) = E_{1/2}(\text{PMI}/\text{PMI}^{\bullet-}) + E_{0-0}$.

Tous les voltamogrammes présentent des processus de réduction réversibles tandis que les processus d'oxydation sont irréversibles dans les conditions de mesure. Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction sont cohérentes avec la littérature et correspondent respectivement au retrait d'un électron sur l'orbitale HOMO et à l'ajout d'un électron sur l'orbitale LUMO.^[202]

Ainsi, la première vague de réduction du PMI se situe à -0,95 V/ECS quel que soit le sensibilisateur. Cela implique que, quelle que soit la fonction d'ancrage, aucune modification sur le potentiel de réduction et donc la position de la LUMO n'est observée. Il faut noter l'existence d'une vague de réduction irréversible située à environ -0,8 V/ECS, qui peut être attribuée soit à la présence d'oxygène résiduel malgré le dégazage soit à un processus de réduction de protons notamment visible pour **S19** (acide carboxylique).

Le potentiel d'oxydation est sensiblement le même pour les colorants **S19**, **S21**, **S23**, **S24** et **S25** et voisin de 1,2 V/ECS. La Figure 117 montre bien que le potentiel d'oxydation varie fortement pour **S20** et **S22** en comparaison des autres sensibilisateurs (baisse de 400 mV entre **S19** et **S20** par exemple). Cette observation indique que le déplacement bathochrome de la bande d'absorption de ces deux sensibilisateurs est due à la déstabilisation de la HOMO. Il s'agit de la différence la plus notable concernant les propriétés électrochimiques de ces nouveaux colorants, encore une fois due au caractère électrodonneur de l'amine et du phénol. Cette différence pourrait avoir une influence sur l'enthalpie libre de l'étape d'injection de lacunes dans le SCp.

5 - Etude par spectro-électrochimie des colorants **S19** et **S22**

La signature spectrale du radical anion de pérylènes monoimides (PMI) similaires est connue dans la littérature.^[39] Cependant, l'introduction d'un groupe électrodonneur, qui induit une modification significative du spectre d'absorption des colorants **S20** et **S22**, pourrait engendrer un changement du spectre du radical anion par rapport à celui de **S19** (colorant de référence). Une étude par spectro-électrochimie dans le DCM a donc été effectuée pour les sensibilisateurs **S19** et **S22** afin de vérifier cette hypothèse. Le but de cette étude est de pouvoir analyser les spectres d'absorption transitoire des colorants chimisorbés sur l'électrode de NiO.

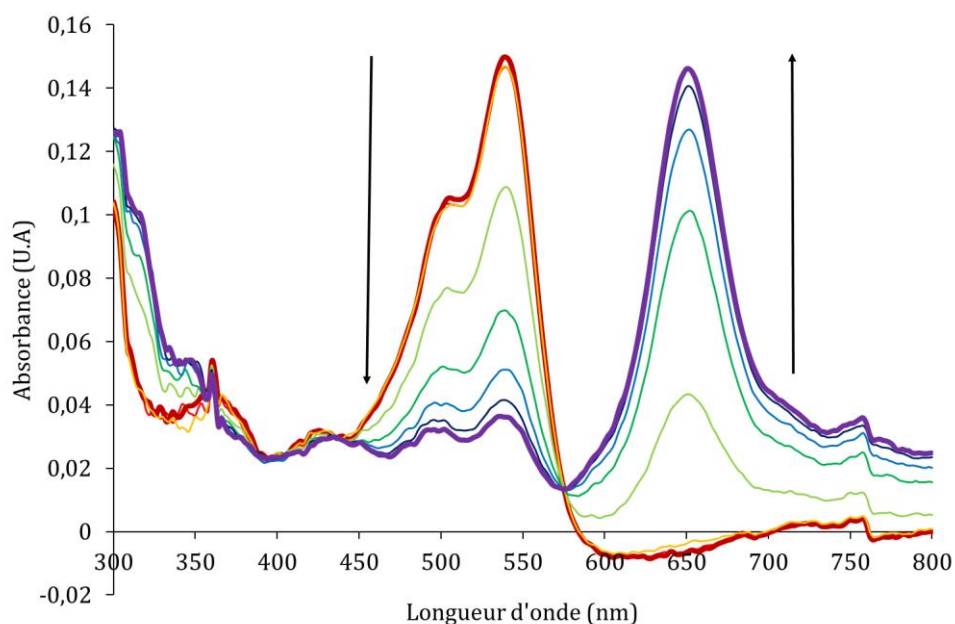


Figure 118 : Spectres d'absorption enregistrés durant l'électrolyse à -1,1 V de S19 dans le DCM+TBAP. La courbe rouge représente le spectre initial et la courbe violette la courbe finale.

La Figure 118 représente les spectres d'absorption enregistrés au cours d'une électrolyse à -1,1 V (inférieur de 200 mV au potentiel de réduction) d'une solution de **S19** dans le DCM (TBAP comme électrolyte support). Il est facile de remarquer l'extinction progressive de la bande d'absorption du sensibilisateur dans son état fondamental (entre 450 et 550 nm), et en parallèle, la croissance d'une nouvelle bande d'absorption intense à 650 nm. Cette observation traduit la formation progressive du radical anion (premier processus de réduction du PMI). Il faut souligner que la ré-oxydation de la solution permet de retrouver le spectre d'absorption initial, traduisant la réversibilité de la transformation et donc la

stabilité de l'anion. D'autre part, un point isobestique est observé à 575 nm prouvant la formation d'une unique espèce réduite.

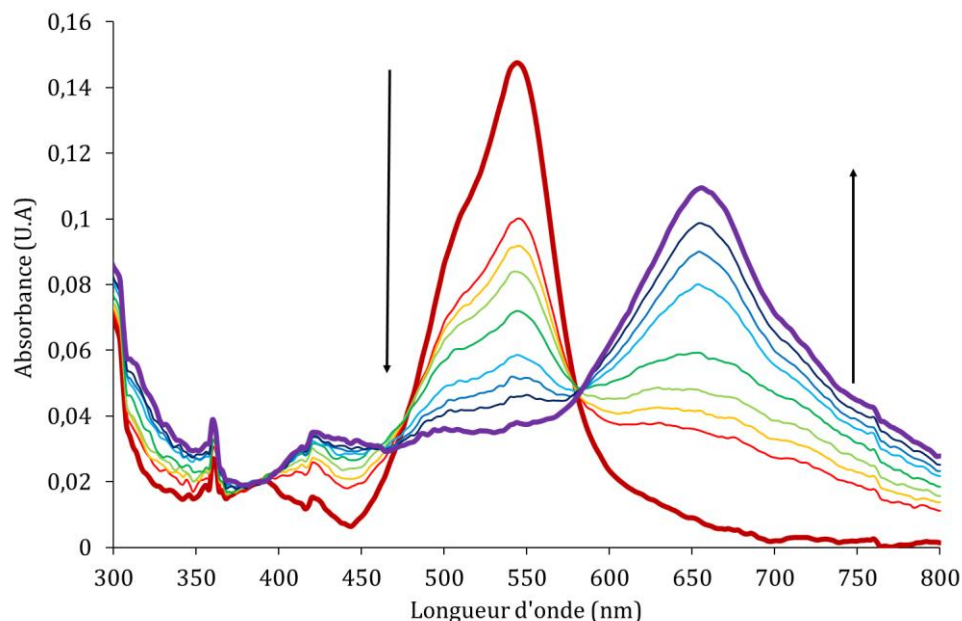


Figure 119 : Spectres d'absorption enregistrés durant l'électrolyse jusqu'à -1,1 V de S22. La courbe rouge représente le spectre initial après un premier cycle en réduction et la courbe violette le spectre final.

La même expérience réalisée sur le sensibilisateur **S22** (possédant la fonction hydroxyquinoline électro-donneuse) donne des résultats légèrement différents. La Figure 119 représente les spectres d'absorption enregistrés au cours d'une électrolyse jusqu'à -1,1 V d'une solution de **S22** dans le DCM (TBAP comme électrolyte support). Comme pour **S19**, il est possible de constater l'extinction progressive de la bande d'absorption de **S22** (à 550 nm) dans son état fondamental et la croissance d'une bande vers 670 nm correspondant à la signature du radical anion PMI^- . Les signatures spectrales des radicaux anions de **S19** et **S22** sont malgré tout assez semblables mais, comme sur les spectres d'absorption à l'état fondamental en solution, il existe un décalage des bandes d'absorption des radicaux correspondants, probablement dû aux mêmes raisons (caractère électrodonneur de l'hydroxyquinoline).

C. Sensibilisation de NiO

1 - Spectres UV-Visible sur électrodes fines : un premier indicateur

Afin de donner une première indication sur les propriétés de chimisorption des différents sensibilisateurs, des électrodes de NiO sérigraphiées ont été mises en présence d'une solution de chaque sensibilisateur dans le DMF. Les photographies de ces électrodes sont illustrées en Figure 120.

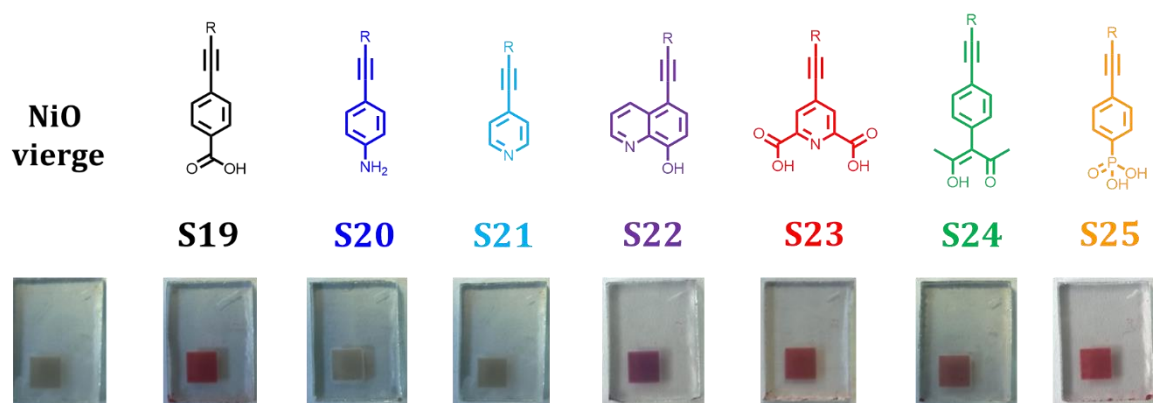


Figure 120 : Photographies d'électrodes de NiO sensibilisées avec les colorants S19 à S25. Les électrodes correspondant à S20 et S21 ne présentent aucune coloration liée au sensibilisateur.

Cela constitue une première information sur la capacité de ces sensibilisateurs à établir une liaison chimique avec le NiO. Il est ainsi aisé de constater que les sensibilisateurs **S20** et **S21** ne se chimisorbent pas sur l'électrode. La même expérience a été réalisée dans le THF et le DCM sans plus de succès. La fonction amine (aromatique) ne permet donc pas une accroche efficace d'un sensibilisateur sur NiO dans ces conditions. Même s'il existe quelques exemples de sensibilisation d'oxyde par des amines aromatiques, [209] qui justifient cette tentative, il apparaît largement dans la littérature que les amines aliphatiques sont bien mieux adaptées du fait de l'enrichissement électronique de l'azote. En revanche il est bien décrit que dans tous les cas la liaison établie est relativement faible ce qui explique ce résultat finalement peu surprenant.[209]

Le résultat est plus étonnant pour le sensibilisateur **S21**. En effet plusieurs sensibilisateurs employant une fonction pyridine comme groupe d'ancrage ont déjà été utilisés sur NiO.[82] De plus la tertbutylepyridine est souvent employée comme additif dans les électrolytes et est connue pour passer la surface du SC. Le cœur chromophorique pérylène monoimide de **S21** est électroattracteur et diminue probablement la basicité de la pyridine. Il s'agit probablement de la raison pour laquelle la fonction pyridine ne permet pas un greffage efficace avec ce colorant.

Afin de mieux caractériser l'électrode, l'enregistrement des spectres d'absorption par transmission des électrodes de NiO transparentes (réalisées par « Doctor blading » ou coulage en bande) et teintées par **S19**, **S22**, **S23**, **S24** et **S25** a été réalisé (Figure 121).

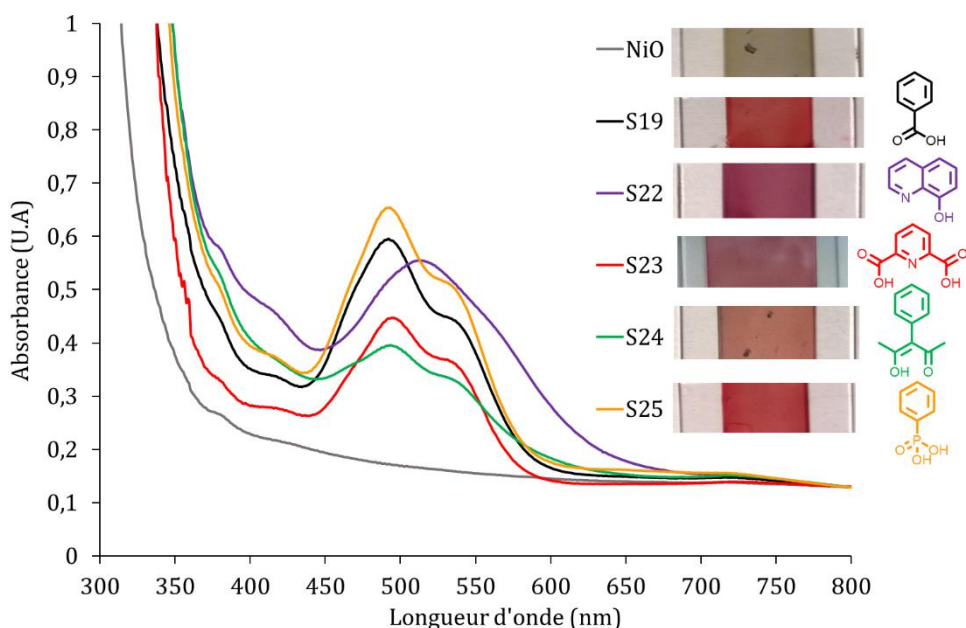


Figure 121 : spectres d'absorption enregistrés sur électrodes fines de NiO et photographies des électrodes teintées.

La comparaison des spectres d'absorption sur électrode et en solution (Figure 122) permet de constater que le profil des deux spectres est différent. En effet sur NiO, le maximum d'absorption est inférieur à 500 nm et un épaulement apparaît vers les plus hautes longueurs d'onde. En solution, nous observons le phénomène inverse : une longueur d'onde d'absorption maximale vers 535 nm et un épaulement vers les plus basses longueurs d'onde. Cette observation est certainement liée à la formation d'agrégats du sensibilisateur à la surface du SCp.^[239] Il s'agit d'un phénomène souvent observé dans le domaine des DSSC. Les agrégats de surface ont souvent un effet néfaste sur les performances photovoltaïques en piégeant la luminescence, ce qui a un effet négatif sur les performances photovoltaïques car il s'agit finalement d'énergie lumineuse dissipée.

Il est difficile de tirer des informations quantitatives précises de ces mesures à cause des variations d'intensité d'absorbance liés à l'épaisseur inhomogène des électrodes fines. Cependant, il semble déjà que **S25** (acide phosphonique) offre le LHE le plus important tandis que l'électrode sensibilisée avec **S24** (acac) soit peu teintée en comparaison. Nous avons ensuite cherché à quantifier plus précisément le taux de greffage du colorant.

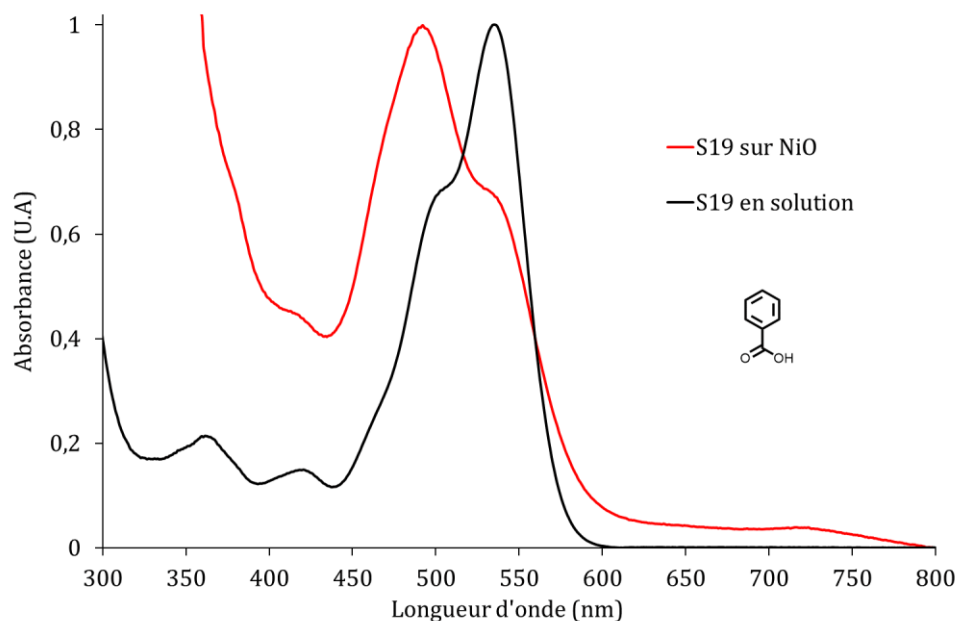


Figure 122 : superposition des spectres d'absorption normalisés de S19 sur NiO (rouge) et en solution (noir).

2 - Quantification du taux de greffage

Le taux de greffage correspond à la quantité de sensibilisateur greffé à la surface du semi-conducteur par unité de surface (géométrique). La voie d'accès à ce paramètre, bien que discutée dans la littérature, n'est que rarement explicitée. La méthode la plus courante exploite l'instabilité en milieu basique de la fonction d'ancrage acide carboxylique. En effet, par mise en contact de l'électrode et d'une solution diluée d'hydroxyde de tétrabutylammonium, il est possible de « désorber » le colorant. Cependant cette méthode présente l'inconvénient d'employer des ions hydroxydes pouvant réagir avec les chromophores électro-déficients souvent employés pour la sensibilisation de semi-conducteurs de type p. Pour cette raison, et dans le but d'établir une méthode fiable de quantification du taux de greffage, nous avons développé une méthode alternative de quantification. Il faut signaler qu'il existe dans la littérature une grande variabilité des valeurs du taux de greffage. Ceci s'explique probablement par des méthodes employées différentes et évidemment par la nature et la préparation du film de NiO (faisant varier à la fois sa porosité et son épaisseur).

Nos premiers efforts se sont portés sur l'emploi de l'analyse thermogravimétrique (ATG). En effet, cette méthode a déjà été employée pour quantifier le taux de matériau organique au sein d'un matériau hybride.^[240] Cependant, confronté à des soucis de reproductibilité, dus à la perte de masse intrinsèque du NiO parallèlement à la combustion du colorant organique immobilisé, il n'a pas été possible de remonter à la quantité de matière chimisorbée de manière très fiable.

Nous avons ensuite opté pour une méthode utilisant l'équilibre thermodynamique existant entre les molécules situées à la surface d'une électrode et le milieu auquel elle est exposée. En introduisant un agent pouvant se chimisorber en surface du semi-conducteur et possédant une forte affinité pour celui-ci, il est

possible d'anticiper le relargage du colorant dans la solution environnante. Après plusieurs essais employant la triphénylphosphine, l'anion thiocyanate, l'acide trifluoroacétique ou encore l'acide formique, la molécule la plus efficace parmi celles testées s'est révélée être l'acide phénylphosphonique. Ainsi, un protocole (détaillé en partie expérimentale) a pu être développé pour la quantification du taux de greffage. Il consiste à plonger une électrode sensibilisée dans une solution d'acide phénylphosphonique dans le DMF. Un spectre d'absorption de la solution résultante permet de remonter à la quantité de matière de colorant greffé en surface d'une électrode connaissant son coefficient d'extinction molaire enregistré dans le même solvant.

Cette méthode a été appliquée pour des électrodes sérigraphiées de NiO (utilisées pour réaliser les mesures photovoltaïques). Suite à ces mesures et aux résultats présentés dans la Figure 123, il est possible de distinguer trois groupes. Le sensibilisateur **S25** possédant une fonction acide phosphonique présente le plus haut taux de greffage correspondant à 38 nmol.cm^{-2} . Deuxièmement, les sensibilisateurs **S19** et **S23** (acide carboxylique et acide dipicolinique) offrent un taux de greffage semblable et de l'ordre de 22 nmol.cm^{-2} . Enfin, les sensibilisateurs **S22** et **S24** conduisent au taux de greffage le plus bas, environ deux fois inférieur à celui mesuré avec **S19** par exemple. Il faut ici noter que ce taux de greffage calculé pour **S24** est en accord avec la faible coloration de l'électrode visible à l'œil nu. Concernant **S22**, il est possible que ce taux de greffage soit sous-estimé au regard de la photographie de l'électrode sensibilisée et du spectre d'absorption sur électrode fine enregistré préalablement (Figure 120 et Figure 121). Il faut également noter que dans ce cas une très légère coloration résiduelle de l'électrode désorbée semble persister. Cette observation indique peut-être que la totalité du colorant n'a pas été désorbée du film. Il faut donc être prudent pour l'interprétation de cette donnée.

En conclusion, l'acide phosphonique (**S25**) permet d'atteindre le taux de greffage le plus élevé parmi les fonctions testées tandis que la fonction acac (**S24**) limite le taux de greffage à une valeur quatre fois inférieure à celle mesurée pour **S25**. L'acide dipicolinique (**S23**) et l'acide carboxylique présentent un taux de greffage semblable indiquant probablement un mode d'ancrage similaire. Il est possible que la position des deux acides carboxyliques (en meta l'un de l'autre) ne soit pas optimale. D'autre part il est possible de constater une dépendance du taux de greffage au pKa de la fonction d'ancrage : plus le pKa est faible et plus le taux de greffage est élevé (Figure 123).

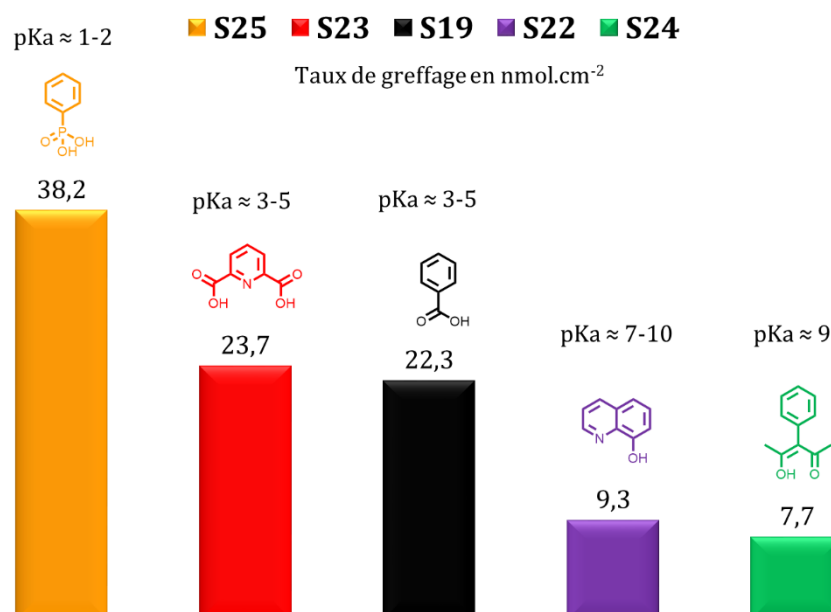


Figure 123 : Quantification du taux de greffage sur une électrode mésoporeuse de NiO sérigraphiée (1,3 μ m) par désorption en fonction du sensibilisateur.

3 - Calcul des enthalpies libres d'injection et de régénération

Les enthalpies libres d'injection de lacunes électroniques dans la bande de valence du SCo et les enthalpies libres de régénération ont été calculées pour les électrolytes à base d'iode **E1** et **E5** et pour l'électrolyte fondé sur le couple T₂/T⁻ **E6** (Tableau 49). Seuls les colorants ayant prouvé leur affinité pour NiO sont indiqués.

Tableau 49 : Enthalpies d'injection et de régénération calculées pour un médiateur rédox triiodure/iode, ou disulfure/thiolate (T₂/T⁻)

Colorants	Fonctions	ΔG_{inj}^a [eV]	$\Delta G_{reg}(I_3^-/I_2^-)^b$ [eV]	$\Delta G_{reg}(T_2/T^-)^c$ [eV]
S19	COOH	-0,98	-0,61	-1,18
S22	HyQuin	-0,97	-0,62	-1,19
S23	Acide dipicolinique	-1,04	-0,58	-1,15
S24	Acac	-0,98	-0,62	-1,19
S25	PO ₃ H ₂	-0,93	-0,65	-1,22

a) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{inj} = E_{BV}(\text{NiO}) - E_{Red}(S^*/S^-)$ avec $E_{BV}(\text{NiO}) = 0,30 \text{ V/ECS}$.^[10] b) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(I_3^-/I_2^-)$ avec $E(I_3^-/I_2^-) = -0,32 \text{ V/ECS}$.^[137] c) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{reg} = E_{Red}(S/S^-) - E(T_2/T^-)$ avec $E(T_2/T^-) = 0,25 \text{ V/ECS}$.^[177]

Les processus d'injection pour chaque colorant sont très exergoniques et relativement semblables (voisin de -1 eV). De légères variations sont visibles mais on peut considérer qu'elles ne sont pas significatives pour l'efficacité du processus. Les enthalpies libres de régénération pour les électrolytes fondés sur un couple triiodure/iode sont négatives et le processus de régénération est donc

thermodynamiquement favorable. Du fait de la faible variation des potentiels de réduction de tous les colorants étudiés, les enthalpies de régénération sont semblables et voisines de -0,6 eV. Le même calcul réalisé avec le couple $T_2/T^\cdot$ donne des enthalpies libres de régénération voisines de -1,2 eV qui sont similaires pour les colorants étudiés montrant, encore une fois, que la réaction de régénération est très favorable thermodynamiquement. Il faut noter que l'électrolyte **E6**, basé sur le couple $T_2/T^\cdot$ permet de doubler la valeur de l'enthalpie libre de régénération par rapport à $I_3^-/I^\cdot$ ce qui peut devenir significatif pour l'efficacité de cette étape avec l'un ou l'autre des électrolytes. Nous avons donc pu vérifier ici que les paramètres thermodynamiques ne rentrent pas en ligne de compte pour expliquer les différences de comportement des sensibilisateurs.

4 - Mesures photovoltaïques

Les mesures photovoltaïques présentées ont été réalisées sur des cellules scellées, sous éclairage AM 1.5 (1000 W.m^{-2}). La photo-électrode est constituée d'une couche de NiO mésoporeux sur une épaisseur d'environ $1,2 \mu\text{m}$ déposée par sérigraphie sur un verre recouvert de FTO et frittée à haute température. La préparation des électrodes employées est détaillée en partie expérimentale (Méthode A). Ces électrodes sont ensuite plongées dans une solution de colorant. Les conditions de sensibilisation employées lors de cette étude sont les suivantes :

- Concentration en sensibilisateur : 0,2 mM
- Solvant : DMF
- Température : ambiante
- Temps : 16 h (durant une nuit)

a. Choix de l'électrolyte

Dans un premier temps, seul **S19** a été étudié avec plusieurs électrolytes afin de déterminer les conditions optimales de mesure pour l'ensemble de la série. En effet, nous faisons l'hypothèse que l'étape de régénération sera similaire pour tous les colorants étudiés avec un même électrolyte. Cette hypothèse est faite en raison des enthalpies libres de régénération calculées semblables et de la structure quasi identique des molécules. Le Tableau 50 résume les performances photovoltaïques avec les électrolytes **E1**, **E5** (fondés sur le couple $I_3^-/I^\cdot$) et **E6** (disulfure/thiolate). **E1** et **E5** diffèrent par la concentration, le ratio $I_3^-/I^\cdot$ et la présence d'additifs (TBP...). La Figure 124 illustre les spectres IPCE correspondant à ces mesures.

Tableau 50 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec le colorant S19 avec les électrolytes E1, E5 et E6. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Colorant	Electrolyte	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
S19	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E1)	1,50 ± 0,15	72 ± 4	30,4 ± 0,3	0,032 ± 0,005
	I ₃ ⁻ /I ⁻ (E5)	0,36 ± 0,01	106 ± 2	25,7 ± 0,4	0,010 ± 0,000
	T ₂ /T ⁻ (E6)	1,46 ± 0,05	160 ± 3	24,2 ± 0,2	0,056 ± 0,002

Les résultats obtenus avec l'électrolyte **E5** sont faibles en raison d'une faible densité de courant débitée. En revanche, l'électrolyte **E1** employant le même couple rédox mais à une concentration plus importante en I₃⁻ permet de fournir un rendement de photoconversion multiplié par un facteur 3 en raison de l'augmentation de la J_{sc} atteignant 1,5 mA.cm⁻² et malgré une V_{oc} inférieure de 30 mV. Cependant, le spectre IPCE révèle une contribution très forte de l'ion I₃⁻ entre 350 et 400 nm (20% d'IPCE). La densité de courant mesurée n'est donc pas entièrement liée au colorant lui-même (moins de 10% d'IPCE à 500 nm) (Figure 124). L'électrolyte **E6**, quant à lui, permet de mesurer une densité de courant de court-circuit du même ordre de grandeur (1,46 mA.cm⁻²) mais associée à une tension de circuit ouvert de 160 mV, ce qui conduit à une augmentation significative du rendement de photoconversion. Le LHE et le rendement d'injection (φ_{inj}) sont a priori identiques pour ces trois mesures car l'électrode sensibilisée est identique. Seul l'électrolyte varie et donc avec lui le rendement de collection des charges. Au regard des résultats, il est possible de supposer une étape de régénération plus efficace avec l'électrolyte **E1** en comparaison de **E5** et cela est probablement dû à la concentration plus importante en ion triiodure. Cependant, il est probable que le taux de recombinaison soit important à la fois avec **E1** et **E5** au regard des faibles tensions de circuit ouvert mesurées. De plus, le spectre IPCE obtenu avec **E1** montre la contribution liée à l'anion I₃⁻ (entre 350 et 400 nm).

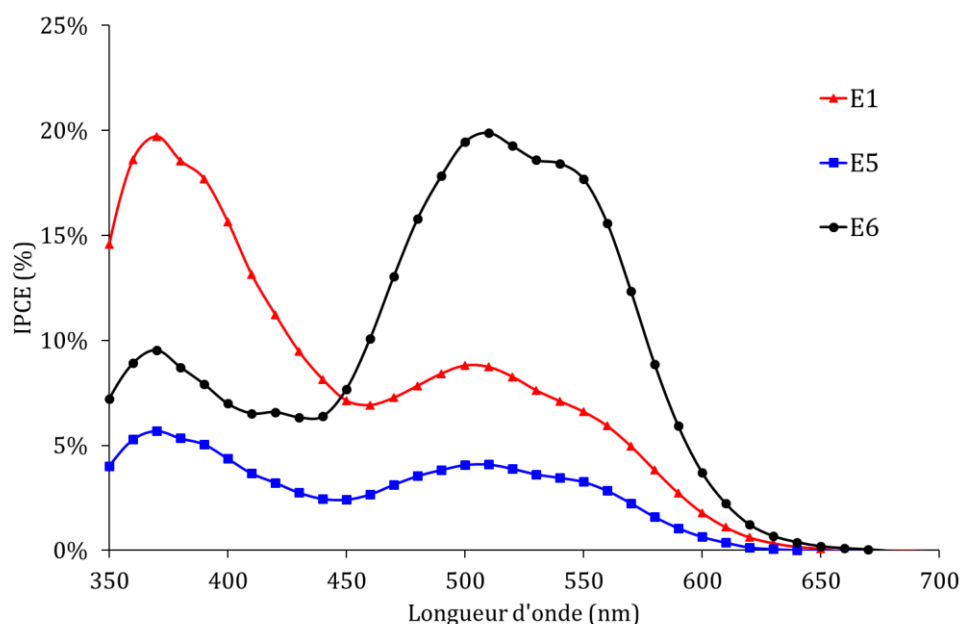


Figure 124 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S19 utilisant les électrolytes E1 (rouge), E5 (bleu) et E6 (noir).

Les mesures faites avec l'électrolyte **E6** témoignent d'une meilleure efficacité de collection des électrons donnant à la fois de plus hautes V_{oc} et J_{sc} . Le couple rédox T_2/T^- étant un système rédox lent,^[177] la ré-oxydation du médiateur sur le NiO après l'étape de régénération est plus lente également ce qui conduit à réduire le taux de recombinaison interfaciale et donc à améliorer les performances photovoltaïques globales. De plus, le spectre IPCE enregistré sur une cellule employant l'électrolyte **E6** montre clairement la contribution du cœur chromophorique du colorant sur la densité de courant. Afin de comparer plus facilement les résultats obtenus avec des sensibilisateurs variant par la nature de leur fonction d'ancrage, nous avons donc choisi l'électrolyte **E6** pour la suite de l'étude. Premièrement, car il permet d'obtenir les performances photovoltaïques les plus élevées et d'autre part car la densité de courant débitée est presque intégralement liée à la bande d'absorption du colorant (visible sur le spectre IPCE) et non au médiateur rédox comme pour **E1**.^[45] La discrimination des sensibilisateurs en rapport avec leur fonction d'ancrage sera donc plus aisée pour la suite de l'étude.

b. Mesures comparatives

En reprenant les résultats obtenus dans le paragraphe précédent, les performances photovoltaïques des sensibilisateurs **S19**, **S22**, **S23**, **S24** et **S25** ont été évaluées dans les mêmes conditions de teinture et sont résumées dans le Tableau 51. Les spectres IPCE sont illustrés dans la Figure 125.

Tableau 51 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec les molécules S19, S22, S23, S24 et S25 avec l'électrolyte E6. Les performances sont enregistrées sous éclairage AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Colorant	Fonction	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]	A [u.a] ^a
S19	COOH	1,52 ± 0,06	161 ± 7	25,4 ± 0,3	0,062 ± 0,001	1,09
S22	HyQuin	2,21 ± 0,09	164 ± 4	23,8 ± 0,6	0,086 ± 0,003	0,52
S23	Acide dipicolinique	1,33 ± 0,09	168 ± 6	24,6 ± 0,6	0,055 ± 0,005	0,95
S24	Acac	2,08 ± 0,08	169 ± 8	27,9 ± 0,2	0,098 ± 0,002	0,42
S25	PO ₃ H ₂	1,27 ± 0,12	181 ± 7	17,7 ± 0,4	0,041 ± 0,004	1,47

a) A= taux de greffage x coefficient d'extinction molaire à $\lambda_{\max}$ du colorant. Ce coefficient donne une indication de l'absorbance de l'électrode sensibilisée (unité arbitraire).

La V_{oc} et le facteur de forme sont relativement constants sauf pour le sensibilisateur **S25**. Les performances seront donc principalement discutées en fonction de la densité de courant de court-circuit. Il est possible de remarquer deux groupes distincts. Premièrement, **S19**, **S23** et **S25** offrent une J_{sc} limitée voisine de 1,4 mA.cm⁻² malgré un taux de greffage important (coefficient A élevé). Deuxièmement, les colorants **S22** et **S24** débitent une densité de courant supérieure à 2 mA.cm⁻².

Le coefficient A (Tableau 51) donne une idée des propriétés d'absorption des électrodes. Nous pouvons remarquer que la densité de courant débitée évolue en sens inverse de ce coefficient. Il est donc difficile d'estimer que le LHE soit le facteur prépondérant expliquant les différences de performances photovoltaïques. La bande d'absorption de **S22** étant plus étendue par rapport aux autres colorants, il est probable que le LHE soit responsable de la hausse de densité de courant dans ce cas uniquement (Figure 121 et Figure 125).

Il est donc probable que les différences proviennent du rendement de collection des charges ou du rendement d'injection. Or, nous avons vu que l'enthalpie libre de régénération est similaire pour chaque sensibilisateur. De plus, le NiO employé est identique. Seule la géométrie des molécules en surface du SCp pourrait expliquer une différence sur le rendement de collection des charges.

Des mesures d'absorption transitoire ont été réalisées sur les colorants **S19**, **S22** et **S24** chimisorbés sur NiO mais ne révèlent pas de différences significatives sur la cinétique de décroissance de l'état excité qui a lieu à une vitesse moyenne d'environ 200 femtosecondes pour tous ces colorants. L'efficacité de l'étape d'injection serait donc identique quelle que soit la fonction d'accroche, ce qui est contre-intuitif. Le signal lié au radical anion PMI⁻ décroît sur une durée de 10-1000 picosecondes de manière semblable pour les trois sensibilisateurs. Cette information plaide en faveur d'un comportement photophysique identique pour ces trois sensibilisateurs ce qui ne permet pas d'expliquer les différences de performances photovoltaïques mesurées.

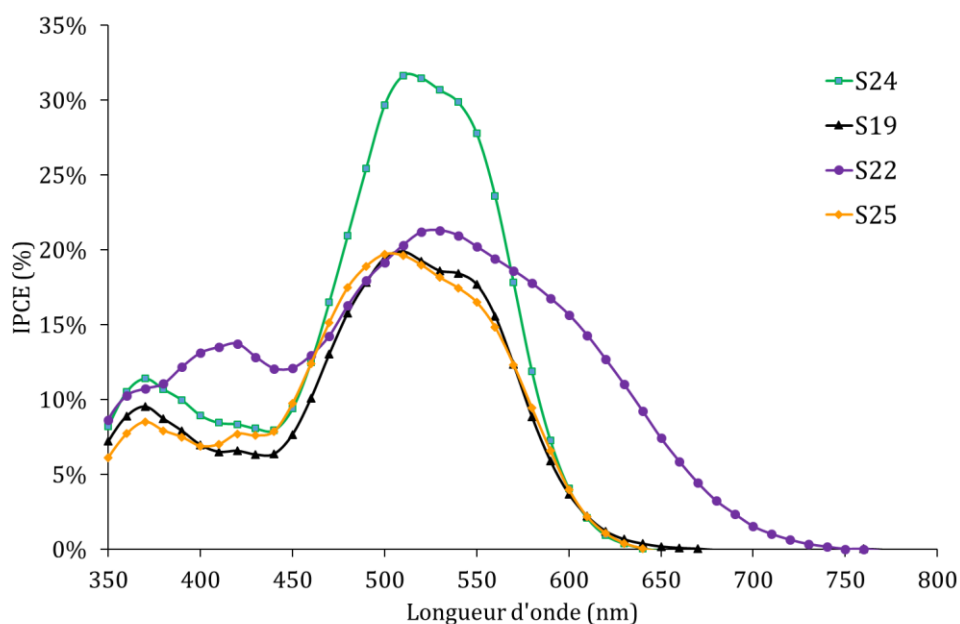


Figure 125 : Spectres IPCE de cellules p-DSSC à base de NiO sensibilisé avec S24 (vert), S19 (noir), S22 (violet), S25 (orange) utilisant l'électrolyte E6.

Cependant, il est étonnant que le changement de la fonction d'ancrage n'influence ni le processus d'injection ni le processus de recombinaison de charges géminées. Les travaux de Liu *et al.* sur une couche interfaciale de NiO pour la conception d'OLED en 2015 ont mis en évidence la possibilité que l'interaction entre le NiO et un état excité conduise à une désexcitation rapide et non radiative avec des états intermédiaires dans NiO (« trap states ») ou par transfert d'énergie depuis le fluorophore vers le NiO (via des espèces NiOOH connues pour piéger les états excités).^[241] Cette hypothèse appliquée à notre situation conduirait à observer (par spectroscopie d'absorption transitoire) la décroissance très rapide du signal lié à l'état excité du colorant sans pour autant pouvoir l'attribuer au processus d'injection de lacunes. Ce dernier serait alors probablement masqué par le phénomène de transfert d'énergie susmentionné. Dans l'hypothèse d'un tel phénomène de piégeage de l'état excité, il est très délicat de mesurer la vitesse d'injection des différents colorants.

5 - Conclusions

En conclusion, cette étude réalisée sur des sensibilisateurs munis de différentes fonctions d'ancrage nous a permis de mettre en évidence deux fonctions potentiellement plus intéressantes que l'acide carboxylique pour le développement de nouveaux colorants pour NiO : la fonction acétyle acétone et la fonction hydroxyquinoline. Il est clair que l'extension de la couverture spectrale de **S22** par rapport à **S19** a permis d'améliorer les performances enregistrées. La raison précise de l'efficacité de la fonction acétyle acétone par rapport à l'acide carboxylique reste pour l'instant inconnue. Il se pourrait que le découplage électronique induit par la torsion de la fonction acac par rapport au phényle accolé joue un rôle significatif.

Enfin, il est étonnant qu'il n'existe aucune différence cinétique pour l'étape d'injection de ces différents sensibilisateurs. L'hypothèse d'un phénomène parasite de transfert d'énergie de l'état excité du

colorant vers le NiO pourrait alors expliquer les observations faites expérimentalement par spectroscopie d'absorption transitoire et corroborerait le fait que, quel que soit le colorant et l'enthalpie libre d'injection, les études réalisées dans la littérature montrent que l'injection est ultrarapide, ce qui est contre-intuitif.^[33,36,40]

D. Sensibilisation de CuGaO₂:Mg (1%)

L'un des intérêts pour le développement de nouvelles fonctions d'ancrage pour les p-DSSC repose sur l'exploration d'autres semi-conducteurs. Des études menées conjointement entre le laboratoire CEISAM et l'IMN ont permis de mettre en lumière CuGaO₂ dopé au magnésium (appartenant à la classe des delafossites^[60]) comme un matériau prometteur pour les p-DSSC.^[64] Toutefois, du fait d'un taux de greffage en colorant faible, ce matériau ne parvient pas à détrôner le NiO malgré une porosité semblable. La modification de la fonction d'ancrage pourrait permettre de lever cette barrière.

1 - Quantification du taux de greffage

La même méthode de quantification du taux de greffage que celle développée précédemment a pu être appliquée sur des électrodes de CuGaO₂ dopé Mg (Figure 126). Il faut remarquer, tout de suite, que le taux de greffage mesuré, bien qu'inférieur à celui mesuré sur NiO, est tout de même significatif (en moyenne autour de 15 nmol.cm⁻² contre 25 nmol.cm⁻² pour NiO). Il est peu probable que cette différence soit simplement liée à la porosité du matériau. En effet avec 40 m².g⁻¹, celle-ci est comparable à celle du NiO employé précédemment.^[64] Il faut remarquer que le taux de greffage de l'acide phosphonique sur CuGaO₂:Mg est comparable à celui de l'acide carboxylique sur NiO ce qui en fait une fonction possédant une affinité forte pour ce matériau.

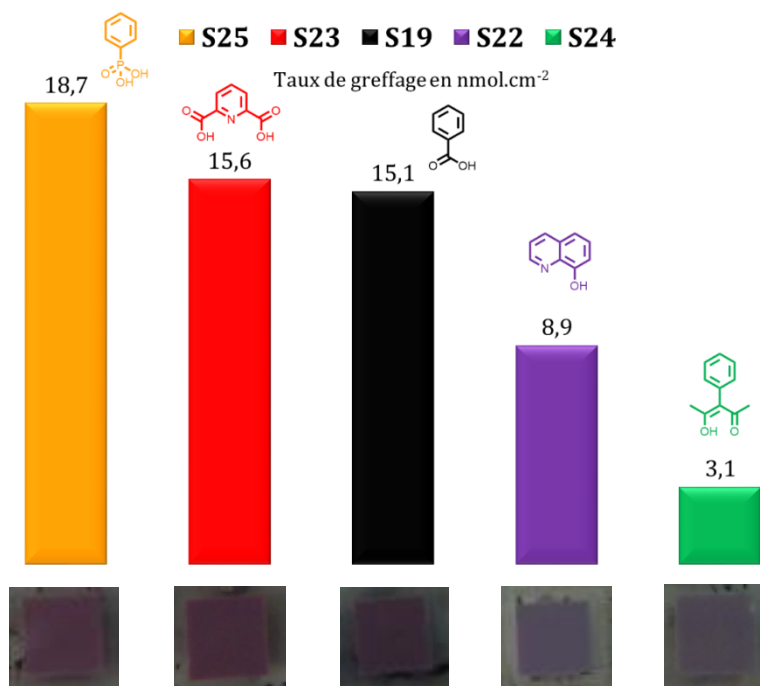


Figure 126 : Quantification du taux de greffage sur une électrode mésoporeuse de CuGaO₂:Mg par désorption en fonction du sensibilisateur.

L'acide phosphonique permet d'atteindre le plus haut taux de greffage avec 19 nmol.cm⁻². L'acide carboxylique et l'acide dipicolinique conduisent à un taux de greffage similaire voisin de 15 nmol.cm⁻². En revanche comme observé sur NiO, la fonction hydroxyquinoline et la fonction Acac offrent le plus faible taux de greffage avec seulement 3 nmol.cm⁻² pour **S24**. Cela laisse présager d'un LHE plus faible pour ces deux colorants et donc une efficacité plus faible. Finalement, il est intéressant de remarquer que le classement des sensibilisateurs par rapport à leur taux de greffage sur CuGaO₂:Mg est le même que celui établi pour NiO (**S25>S23>S19>S22>S24**), montrant que l'ordre des affinités des fonctions d'ancrage choisies est sensiblement le même pour les deux oxydes.

2 - Mesures photovoltaïques

Les enthalpies libres d'injection de lacunes dans CuGaO₂: Mg ont été évaluées (Tableau 52). Les enthalpies libres de régénération sont considérées identiques à celles précédemment calculées car leur estimation ne font pas intervenir des données liées au SCp.

Tableau 52 : Enthalpies libres d'injection calculées pour CuGaO₂ :Mg.

Colorants	Fonction	ΔG_{inj}^a [eV]
S19	COOH	-0,78
S22	HyQuin	-0,77
S23	Acide dipicolinique	-0,84
S24	Acac	-0,78
S25	PO ₃ H ₂	-0,73

a) Calculé selon l'équation : $\Delta G_{inj} = E_{BV}(CuGaO_2) - E_{Red}(S^*/S^-)$ avec $E_{BV}(CuGaO_2) = 0,50$ V vs ECS.^[61]

Pour tous les sensibilisateurs, l'étape d'injection est favorable thermodynamiquement et semblable d'un sensibilisateur à l'autre.

Les performances photovoltaïques des sensibilisateurs **S19**, **S22**, **S23**, **S24** et **S25** ont été évaluées avec l'électrolyte **E6** (optimal avec NiO) et sont résumées dans le Tableau 53.

Les V_{oc} mesurées sont assez éparpillées, et comprises entre 123 et 249 mV. Cependant, en faisant le lien avec le taux de greffage mesuré précédemment, il est possible d'affirmer que plus le taux de greffage est important et plus la valeur de la V_{oc} l'est également. Ce résultat plaide en faveur d'une réduction du taux de recombinaisons interfaciales en augmentant le taux de couverture en colorant et donc la passivation de la surface de l'électrode. Les différences de facteur de forme ne sont pas significatives pour distinguer les colorants les uns par rapport aux autres.

Cependant, au regard du rendement de photo-conversion et des densités de courant de court-circuit, deux sensibilisateurs semblent se détacher en tête : **S19** et **S25**. **S25** permet en effet d'atteindre 0,41 mA.cm⁻² pour un rendement de 0,031%. Les propriétés électrochimiques des sensibilisateurs étant considérées similaires, l'efficacité des étapes d'injection et de régénération n'est pas limitée thermodynamiquement. **S19** et **S25** sont les deux sensibilisateurs possédant le plus haut taux de greffage et donc un LHE plus important. Il est donc probable que le LHE explique leurs plus hautes performances photovoltaïques. Toutefois, il faut noter que **S23** possède un taux de greffage similaire mais ne permet pas d'atteindre les mêmes densités de courant avec seulement 0,16 mA.cm⁻². Il faut donc probablement invoquer d'autres raisons comme la nature du lien chimique existant entre le sensibilisateur et le SCp, qui pourrait être étudié par IR.

Il est difficile d'étudier les cinétiques d'injection, de recombinaison et de régénération par absorption transitoire sur ce matériau en raison des propriétés diffusives du film. Il est donc difficile de conclure sur l'impact de ces processus sur l'efficacité de la cellule.

Tableau 53 : Performances photovoltaïques moyennes des p-DSSC à base de CuGaO₂:Mg sensibilisé avec les colorants S19, S22, S23, S24 et S25 avec l'électrolytes E6. Les performances sont enregistrées sous éclairement AM 1.5 (1000 W.m⁻²).

Colorant	Fonction	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]	A [u.a] ^b
S19^a	COOH	0,37	182	29,2	0,019	0,74
S22	HyQuin	0,19 ± 0,01	123 ± 18	27,9 ± 2,9	0,007 ± 0,002	0,50
S23	Acide dipicolinique	0,16 ± 0,01	169 ± 5	30,7 ± 0,3	0,008 ± 0,001	0,63
S24	Acac	0,18 ± 0,00	142 ± 5	30,2 ± 0,1	0,008 ± 0,000	0,17
S25	PO ₃ H ₂	0,41 ± 0,02	249 ± 1	30,6 ± 0,7	0,031 ± 0,002	0,72

a) La mesure n'a été réalisée que sur une seule cellule. b) A= taux de greffage x coefficient d'extinction molaire à λ_{max} du colorant et donne une indication de l'absorbance de l'électrode sensibilisée (unité arbitraire).

Il ressort de ces mesures que les fonctions acide carboxylique et acide phosphonique sont à privilégier pour la sensibilisation de CuGaO₂. Il faut noter que **S23** conduit à des résultats assez faibles en comparaison de **S19** (référence) contrairement à ceux enregistrés avec NiO (les performances de **S23** et **S19** étaient alors assez proches). Cette observation souligne l'importance d'étudier le mode d'ancrage en fonction du matériau. Celui-ci semble déterminant pour privilégier une fonction par rapport à une autre.

3 - Conclusions

En conclusion, cette étude réalisée sur des cellules solaires à colorant fondées sur CuGaO₂:Mg nous a permis de mettre en évidence deux fonctions d'ancrage semblant les plus adaptées parmi celles étudiées : la fonction acide carboxylique déjà très employée et surtout la fonction acide phosphonique. Elles correspondent aux fonctions offrant le plus haut taux de greffage sur CuGaO₂:Mg. Il faut souligner que la bande d'absorption plus large du colorant fonctionnalisé par l'hydroxyquinoline (**S22**) ne permet pas de compenser le faible taux de greffage.

E. Conclusions et perspectives du chapitre

La synthèse et l'étude de sept nouveaux sensibilisateurs variant uniquement par leur fonction d'ancrage ont été présentées au cours de ce chapitre. Le sensibilisateur possédant une fonction alkoxy silane n'a pas pu être obtenu en raison des problèmes de stabilité de la fonction en cours de purification. Les sensibilisateurs présentant les fonctions acide carboxylique, acide phosphonique, amine, pyridine, acide dipicolinique, acétyle acétone et hydroxyquinoline ont été mis en contact d'électrodes de NiO et il en est ressorti que les fonctions pyridine et amine ne permettaient pas d'établir un lien chimique stable entre le sensibilisateur et le NiO (dans les conditions testées). L'étude de ces sensibilisateurs dans une p-DSSC a permis de mettre en évidence la fonction hydroxyquinoline et la fonction Acac comme des fonctions d'ancrage prometteuses pour immobiliser un colorant sur NiO. L'utilisation d'une fonction d'ancrage électrodonneuse permet à la fois de vectorialiser les charges dans la bonne direction et d'étendre le spectre d'absorption de la molécule. Ces deux effets ont un rôle bénéfique sur les performances photovoltaïques obtenues. Bien que le LHE offert par **S22** explique ses bonnes performances. Les études réalisées par absorption transitoire n'ont pas permis d'expliquer les résultats photovoltaïques. En revanche, l'hypothèse d'un transfert d'énergie depuis le sensibilisateur vers le NiO pourrait expliquer la difficulté à interpréter de manière fiable les données obtenues par spectroscopie d'absorption transitoire et plus particulièrement la cinétique d'injection de lacunes dans le SCp. Des études menées par simulation théorique sont actuellement en cours pour rationaliser ces résultats.

Les résultats obtenus sur CuGaO₂ mettent en lumière les fonctions acide carboxylique et surtout acide phosphonique, qui grâce à un taux de greffage important permettent d'atteindre les plus hautes performances. Les autres fonctions d'ancrage testées ne semblent pas adaptées à la sensibilisation de ce matériau.

En perspective, il existe bien sûr une quantité importante de fonctions d'ancrage candidates et une exploration plus large pourrait permettre de faire progresser cette étude. Il semble qu'il faille se diriger vers des fonctions riches en électrons telle que l'hydroxyquinoline pour la synthèse de nouveaux sensibilisateurs. La synthèse d'un analogue du **P1** possédant cette fonction d'ancrage pourrait constituer une suite intéressante à ce projet (Figure 127).

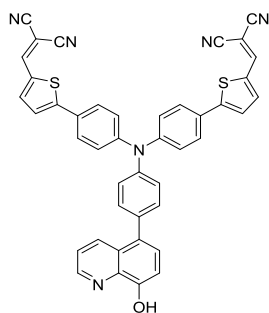


Figure 127 : Structure d'une molécule dérivée du P1 possédant un fonction d'ancrage hydroxyquinoline.

Enfin, une étude concernant la stabilité du lien chimique établi entre le colorant et le semi-conducteur en conditions acides au cours du temps pourrait être réalisée. Cette étude permettrait de déterminer la fonction permettant un lien solide dans le but d'accroître la stabilité de la cellule photovoltaïque. Une telle étude permettrait également de sélectionner la fonction la plus stable pour des applications en photoélectrocatalyse.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'explorer de nouvelles familles de colorants organiques pour élaborer des cellules photovoltaïques à colorant fondées sur la sensibilisation d'un semi-conducteur de type p (SCp). Dans ce but, de nouveaux sensibilisateurs ont été synthétisés en faisant varier différents groupes « fonctionnels » : le motif électrodonneur, le groupe électroaccepteur, le chromophore et la fonction d'ancrage. Leurs propriétés spectroscopiques, électrochimiques et photovoltaïques ont été examinées et des calculs quantiques ont été effectués pour compléter l'étude de leur structure électronique.

Cette thèse s'inscrit dans le prolongement de travaux antérieurs réalisés dans l'équipe de Fabrice Odobel sur le développement de cellules p-DSSC et d'une famille de sensibilisateurs prometteurs fondés sur le motif dicétopyrrolopyrrole (DPP).

Dans le Chapitre II, deux stratégies ont été explorées afin d'exploiter au mieux les chromophores DPP pour la conception de photocathodes plus efficaces : l'utilisation d'un groupe électrodonneur au niveau de la fonction d'ancrage et des variations sur le groupe accepteur. L'introduction d'un groupe électrodonneur de type triphénylamine au DPP a amélioré significativement les performances photovoltaïques offertes par ces colorants car permettant de mieux vectorialiser le transfert de lacunes. D'autre part, les mesures d'absorption transitoire ont éclairci le mécanisme et les cinétiques de séparation de charges particulièrement sur les molécules de type « dyade ». Ces mesures ont montré que la durée de vie de l'état à charges séparées (NiO^+-S^-) des dyades comportant l'accepteur naphthalène bisimide (NBI) était long de plusieurs centaines de microsecondes.

Les variations de structure réalisées sur le motif accepteur ont, d'une part, ouvert la voie vers la conception de sensibilisateurs compatibles avec des couples médiateurs plus adaptés à l'élaboration de cellules solaires à colorant tandem. D'autre part, l'emploi d'un accepteur possédant un potentiel de réduction plus cathodique a permis de baliser une voie vers la conception de p-DSSC entièrement solide.

Dans le Chapitre III, le remplacement du substituant phényle par un groupe thiényl sur la structure du chromophore DPP a accru l'efficacité de collecte de la lumière en comparaison des molécules développées dans le Chapitre II (coefficient d'extinction molaire de l'ordre de $40000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et absorbance dans le visible entre 400 et 700 nm). L'optimisation des conditions de teinture et la modification de la méthode de préparation de films de NiO ont donné accès à des performances photovoltaïques très prometteuses ($J_{\text{sc}} = 6,6 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$) et révélé un sensibilisateur compétitif (**S10**) par rapport aux meilleurs colorants rapportés dans la littérature (grâce à de très bonnes propriétés d'absorption, et d'excellentes propriétés de séparation de charges).

L'étude d'un nouvel accepteur électronique (benzothiadiazoletriazole, BTzTD) au travers de nouveaux sensibilisateurs « push-pull » (Chapitre IV) a démontré le rôle central de celui-ci sur l'étape de régénération du colorant réduit par le médiateur rédox. La conception de molécules avec deux types d'espacesurs π -conjugués (fluorène et oligothiophène) a mis en lumière l'influence de ceux-ci sur la

localisation de l'orbitale HOMO du colorant, évidemment cruciale pour le processus d'injection de lacunes dans le SCp. La stratégie consistant à associer deux accepteurs successifs de force croissante, au sein de la même molécule, a été mise en œuvre. L'emploi de cette stratégie s'est avéré fructueux car un colorant panchromatique a ainsi pu être obtenu ; cependant, le BTzTD n'étant probablement pas l'accepteur le plus approprié, cette stratégie n'a pas encore abouti à des performances photovoltaïques intéressantes. D'autre part, l'emploi d'un accepteur électronique secondaire NBI a encore une fois amélioré significativement les rendements photovoltaïques et permis de valider une stratégie générale visant à améliorer les propriétés de séparation de charges du colorant.

Le Chapitre V décrit la synthèse et l'étude de nouveaux sensibilisateurs variant uniquement par la nature de la fonction d'ancrage afin d'essayer de mettre en lumière de nouveaux groupes d'accroche plus adaptés que la traditionnelle fonction acide carboxylique. La mesure du taux de greffage et l'enregistrement des performances photovoltaïques ont mis en évidence deux fonctions d'ancrage particulièrement prometteuses pour l'immobilisation de colorant sur NiO. Il s'agit des fonctions hydroxyquinoline et acétyle acétone. Des études complémentaires sont en cours, notamment par spectroscopie infrarouge pour élucider la nature de la liaison colorant/semi-conducteur et des études de désorption pour évaluer la force de cette dernière dans des conditions dures.

La réussite de ce projet réside essentiellement dans l'élaboration de structures moléculaires complexes et l'étude des propriétés de l'association colorant/SCp au sein du dispositif. La compréhension plus approfondie de tous les processus de désactivation de l'état excité du colorant sur NiO représente également une étape importante qu'il est nécessaire d'envisager rapidement. De plus, l'optimisation des conditions de teinture représente une part significative du travail accompli pendant cette thèse même si une étude complémentaire serait nécessaire afin de rationaliser complètement tous les résultats obtenus (par exemple le rôle de la température du bain lors de l'étape de teinture de l'électrode).

La synthèse de colorants avec des fonctions d'ancrage originales représente une autre étape importante pour la mise au point de photocathodes basées sur d'autres SCp que le NiO. Il semblerait aussi intéressant de tester les colorants synthétisés au cours de cette thèse avec d'autres SCp que le NiO, comme cela a pu être réalisé avec $\text{CuGaO}_2:\text{Mg}$. Il serait également judicieux de modifier la fonction d'ancrage des colorants performants décrits dans la littérature par les fonctions hydroxyquinoline ou acétyle acétone, moins électroattractrice que le groupe CO_2H .

Enfin, la perspective la plus séduisante réside certainement dans l'élaboration de cellules solaires à colorant tandem (n-p) en utilisant le colorant **S10** sur NiO et un autre sensibilisateur au spectre d'absorption complémentaire sur TiO_2 pour évaluer ses performances dans de tels dispositifs.

Cette thèse a essentiellement porté sur la conception de nouveaux sensibilisateurs et a permis de développer des colorants prometteurs (ϵ élevé, bonne couverture spectrale, propriétés électrochimiques adaptées, et vectorialisation). Toutefois, les résultats collectés laissent entrevoir l'importance cruciale des autres constituants de la cellule tels que l'électrolyte, la nature du semi-conducteur et sa préparation, les

conditions de teinture de l'électrode... En effet, une cellule à colorant est un système complexe dont la propriété globale (performances photovoltaïques) est loin d'être une simple somme algébrique des propriétés de ses constituants. Ce dernier constat met en lumière le nombre conséquent de paramètres pouvant et devant être optimisés. Il souligne aussi l'importance de réaliser un travail interdisciplinaire avec une vision globale pour parvenir à une compréhension plus fine et à l'optimisation d'un constituant donné.

Experimental Part

A. General Methods

^1H , ^{13}C , ^{31}P and ^{119}Sn spectra were recorded on a *AVANCE 300 MHz BRUKER*, *AVANCE III 400 MHz BRUKER*. Chemical shifts for ^1H NMR spectra are calibrated on residual protons in the deuterated solvent (CDCl_3 δ = 7.26 ppm for ^1H and δ = 77.16 ppm for ^{13}C ; **THF-*d*8** δ = 3.57, 1.72 ppm for ^1H and δ = 25.4, 67.6 ppm for ^{13}C ; CD_3OD δ = 3.31 ppm for ^1H and δ = 49.00 ppm for ^{13}C , C_6D_6 δ = 7.16 ppm for ^1H and δ = 128.06 ppm for ^{13}C .) or on an internal reference (TMS, δ = 0 ppm for both ^1H and ^{13}C). ^{31}P NMR chemical shifts are calibrated on the ^{31}P nucleus of 85% H_3PO_4 as external reference. ^{119}Sn chemical shifts are calibrated on the ^{119}Sn of SnMe_4 . Spectra were recorded at room temperature, chemical shifts are given in ppm and coupling constants in Hz.

High-resolution mass spectra (HRMS) were obtained either by electrospray ionization coupled with high resolution ion trap orbitrap (LTQ-Orbitrap, ThermoFisher Scientific) or by MALDI-TOF-TOF (Autoflex III, Bruker), both working in ion-positive mode or ion negative mode and with 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) or dithranol as matrix.

Electrochemical measurements were performed with a potentiostat-galvanostat *AutoLab PGSTAT 302N* controlled by resident GPES software (General Purpose Electrochemical System 4.9) or NOVA software using a conventional single-compartment three-electrodes cell. The working electrode was a glassy carbon one. The auxiliary electrode was a stainless wire and the reference one was the saturated potassium chloride calomel electrode (SCE). The supporting electrolyte was 0.1 N Bu_4NPF_6 in DCM/DMF [(95/5, (v/v))] and solutions were purged with argon before the measurements. All potentials are quoted relative to SCE. In all the presented experiments the scan rate was 100 mV/s.

UV-Visible absorption spectra were recorded on a *UV-2401PC Shimadzu* spectrophotometer using 1 cm path length cells.

Emission spectra were recorded on a SPEX Fluoromax-4 Jobin Yvon fluorimeter (1 cm quartz cells). Emission spectra are corrected in near-infrared part.

Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Fluorochem or TCI Europe and used as received. Chenodeoxycholic acid was purchased from Solaronix SA (Switzerland). NiO nanoparticles (20 nm) were purchased from Inframat Corporation.

Thin layer chromatography (TLC) was performed on aluminium sheets precoated with Merck 5735 Kieselgel 60F254. Column chromatography was carried out either with Merck 5735 Kieselgel 60F (0.040-0.063 mm mesh), or with *Combiflash Rf* apparatus. Size-exclusion chromatography was conducted on Sephadex LH20 or on LC-9110G NEXT (from Japan Analytical Industry Co. Ltd) apparatus.

B. Theoretical Calculations

All theoretical calculations were performed by Pr Denis Jacquemin and Dr Arnaud Fihey.

All simulations have been achieved with the Gaussian09 program, using density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT), for the ground and excited state properties respectively. The computational protocol proceeds through a four step strategy that is efficient to determine the charge transfer features of rod-like organic dyes: 1) the ground-state geometrical parameters have been determined using the PBE0/6-311G(d,p),^[242] via a force-minimization process using a SCF convergence threshold of 10^{-10} a.u.; (2) the vibrational spectra of each derivative have been analytically determined at the same level of theory, that is PBE0/6-311G(d,p), and it has been checked that all structures correspond to true minima of the potential energy surface; (3) the first 15 low-lying excited-states have been determined within the vertical TD-DFT approximation using the CAMB3LYP/6-311++G(d,p)^[243] level of approximation with a tight SCF convergence threshold (at least 10^{-7} a.u.) ; 4) the charge transfer parameters have been estimated with the procedure defined by Le Bahers and co-workers^[244,245] using the CAMB3LYP electronic densities. It proposes to evaluate the distance separating the barycenters of the electron density gain/depletion upon electron transition. All calculations systematically include a modeling of bulk solvent effects (here CH₂Cl₂) through the polarizable continuum model (PCM).^[246] During the simulations, the long alkyl chains have been replaced by methyl groups in order to lighten the computational burden.

C. DSSC Application

All device preparations and photovoltaic studies were realized in collaboration with Dr Yann Pellegrin, researcher fellow (CNRS), Dr Mahfoudh Raïssi, postdoctoral fellow, Aurélien Planchat and Nadine Szuwarski, technicians at CEISAM laboratory.

1 - Glass Substrate Cleaning

Conductive glass substrates (F doped SnO₂) were purchased from Solaronix SA (Switzerland) (TEC7, sheet resistance 7 Ω/square; or TEC15, sheet resistance 15 Ω/square). Conductive glass were successively cleaned by sonication in soapy water (15 min), then ethanol containing 1% of concentrated HCl (15 min). After rinsing with ethanol and dried in ambient air, they were fired at 450 °C for 30 min.

2 - Transparent NiO electrodes: Doctor Blade Method

A triblock co-polymer F108–template precursor solution of NiO was prepared by mixing NiCl₂ (1 g), co-polymer F108 (1 g), Milli-Q water (3 g) and ethanol (6 g). The resulting solution was agitated at 30 °C for 48 h. Then, the solution was centrifugated and the green solution was recovered to give the « Doctor Blading » paste. The films were made by doctor-blading of the precursor solution onto conducting glass substrates or glass substrates using Scotch tape as a spacer, followed by sintering in an oven with the sintering program described below for porous electrodes (Table 1).

Table 1 : Sintering program for NiO porous layer

Step	Ramp time	Hold time	Hold temperature
1	30 min	30 min	110 °C (from RT)
2	60 min	30 min	250 °C
3	15 min	5 min	340 °C
4	30 min	30 min	400 °C

3 - Photovoltaic cells

a. Preparation of the NiO paste

The NiO screen-printing paste was produced by preparing a slurry of 3 g of NiO nanopowder (Inframat) suspended in 10 mL of distilled ethanol and ball-milled (500 rpm) for 24 h. The resulting slurry was mixed in a round-bottom flask with 10 mL of 10 wt% ethanolic ethyl cellulose (Sigma Aldrich) solution and 20 mL terpineol, followed by slow ethanol removal by rotary evaporation.

b. Solution for dense NiO layer

The solution for NiO dense layer was produced by preparing a solution of nickel acetate (0.5 M) and ethanolamine (0.5 M) in methoxyethanol. The solution was stirred for 60 min at 60 °C and kept under stirring at room temperature.

c. Screen printing and treatments for NiO electrodes

Method A

NiO electrodes were prepared by screen-printing of a NiO paste (two successive layers) on clean FTO (TEC 15) substrates, using a commercial semiautomatic screen printer. The dried films were calcined in air with the sintering program for porous films (Table 1).

Method B

The NiO dense layer was prepared by spin-coating of 40 μ L of the NiO dense layer solution on FTO (TEC 15) substrates at 4000 rpm during 30 s (1000 rpm acceleration). The electrode was then calcined following the sintering program described in Table 2.

Table 2 : Sintering program for NiO dense layer

Step	Ramp time	Hold time	Hold temperature
1	10 min	10 min	150 °C (from RT)
2	10 min	10 min	250 °C
3	10 min	10 min	350 °C
4	20 min	30 min	500 °C

NiO porous electrodes were prepared by screen-printing of the NiO paste substrates (covered with the dense NiO layer) with drying time under air for 3-4 h (four non successive layers), using a commercial semiautomatic screen printer. The dried films were calcined in air with the sintering program for porous NiO layers (Table 1).

The calcined electrodes were sinked in a solution of nickel acetate (20 mM) and ethanolamine (0.001 M) in ethanol (pH= 7) at 60 °C for 40 min and rinsed with a solution of ethanol at 50 °C for 20 min and finally sintered at 120 °C for 60 min.

d. CuGaO₂ : Mg electrodes preparation

The CuGaO₂: Mg (1%) electrodes were prepared according to the previously described procedure by Renaud et al.^[64]

e. Dyeing conditions

Spectroscopic grade solvents were used for this part.

Chapter II

For all dyes, the prepared NiO electrodes were soaked after a regeneration step (200 °C during 30 min) while still hot (50 °C) in a 0.2 mM solution of each dye during 16h. A mixture of ethanol/dichloromethane (1/1, v/v) was commonly used for new dyes bath preparation. Rinsing with ethanol and drying at ambient air gave the sensitized electrodes.

Chapter III

For all dyes, the prepared NiO electrodes were soaked without regeneration step in a 0.2 mM solution of each dye during 16 h (or an other time if precised) at the indicated temperature. A DMF solution was commonly used for bath preparation (other mixture if precised). Rinsing by dipping electrodes during 5 min in a solution of the mixture used for dyeing process (second rinsing step with DCM if the solvent was DMF) and drying at ambient air gave the sensitized electrodes.

Chapter IV

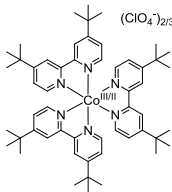
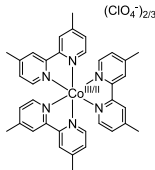
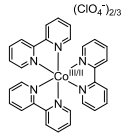
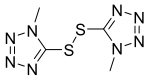
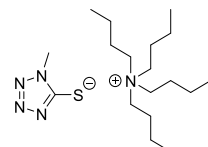
For all dyes, the prepared NiO electrodes were soaked after a regeneration step (200 °C during 30 min) while still hot (50 °C) in a 0.2 mM solution of each dye during 16h (or another time if precised). A mixture of ethanol/dichloromethane (1/1, v/v) was commonly used for new dyes bath preparation (other mixture if precised). Rinsing by dipping electrodes during 5 min in a solution of the mixture used for dyeing process (second rinsing step with DCM if the solvent was DMF) and drying at ambient air gave the sensitized electrodes.

Chapter V

For all dyes, the prepared NiO or CuGaO₂ electrodes were soaked after a regeneration step (200 °C during 30 min) while still hot (50 °C) in a 0.2 mM solution of each dye during 16 h. A solution of DMF was commonly used for new dyes bath preparation. Rinsing was realized by dipping electrodes during 5 min in DMF and then 5 min in DCM. Drying at ambient air gave the sensitized electrodes.

f. Electrolytes compositions

Table 3 : Electrolytes compositions

Electrolyte	Composition	Structure (if needed)
E1	0.1 M I ₂ , 1.0 M LiI in acetonitrile	-
E2	0.1 M Co ^{II} (dtb-bpy) ₃ , 0.1 M Co ^{III} (dtb-bpy) ₃ and 0.1 M LiClO ₄ in propylene carbonate	
E3	0.1 M Co ^{II} (Me-bpy) ₃ , 0.1 M Co ^{III} (Me-bpy) ₃ and 0.1 M LiClO ₄ in propylene carbonate	
E4	0.1 M Co ^{II} (bpy) ₃ , 0.1 M Co ^{III} (bpy) ₃ and 0.1 M LiClO ₄ in propylene carbonate	
E5	0.6 M 1,2-dimethyl-3-butylimidazolium iodide, 0.03 M I ₂ , 0.5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine and 0.1 M guanidinium thiocyanate in acetonitrile	-
E6	0.3 M T ₂ , 0.9 M T ⁺ , 0.1 M LiTFSI in propylene carbonate/acetonitrile (3/7, v/v)	 T₂  T⁺

g. Counter electrodes

Counter electrodes were prepared by chemical deposition of platinum from hexachloroplatinic acid in ultrapure isopropanol (2 mg per mL) on predrilled conducting substrates (TEC 7). After sintering at 375 °C during 30 min the electrodes were let cool to room temperature.

h. Assembling step

The two electrodes (counter electrode and sensitized NiO electrode) were stacked using a thin transparent film of Surlyn polymer (DuPont, 25 μm) as a spacer to form the electrolyte space. The empty cell was tightly held, and the edges were heated to 120 °C to seal the two electrodes together. A drop of

electrolyte was introduced through a predrilled hole in the counter electrode by vacuum backfilling, and was sealed afterward. The cell had an active area of 0.25 cm².

i. Solar cells characterizations

The current-voltage characteristics were determined by applying an external potential bias to the cell and measuring the photocurrent using a Keithley model 2400 digital source meter. The solar simulator is an Oriel Lamp calibrated to 100 mW/cm². The overall conversion efficiency (η) of the photovoltaic cell is calculated from the integral photocurrent density (J_{sc}), the open-circuit photovoltage (V_{oc}), the fill factor of the cell (FF), and the intensity of the incident light (P_{inc}).

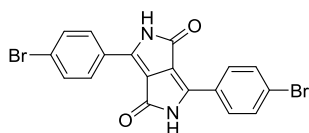
j. Dye loading

Dye loading was estimated by dipping a sensitized electrode (square of 0.25 cm²) in a solution (2.0 mL) of phenylphosphonic acid (20 mg/mL) in DMF during 15 min at 80 °C. An absorption spectra of the solution was then recorded and the dye concentration was determined knowing the molar extinction coefficient of the sensitizer in DMF. The corresponding amount of substance was calculated and correlated with the surface of the electrode.

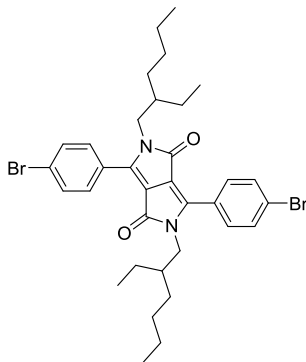
D. Synthesis: Chapter II

The following compounds were prepared according to literature methods.

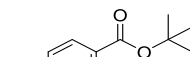
II-1^[130]



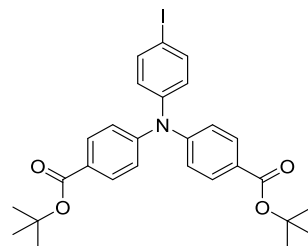
II-2^[131]



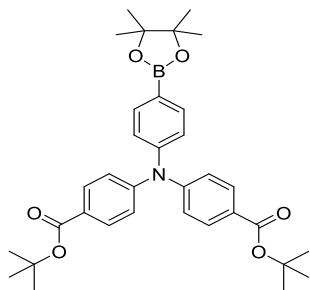
II-3^[81]



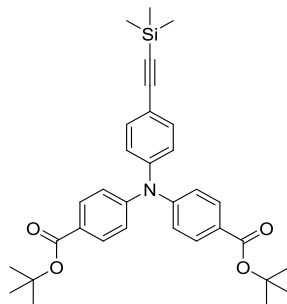
II-5^[129]



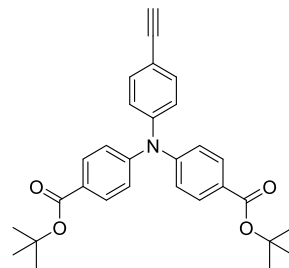
II-6^[81,129]



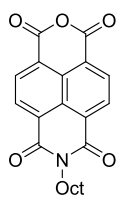
II-7^[129]



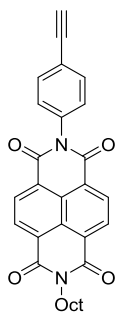
II-8^[129]



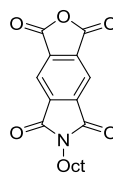
II-14^[101,247]



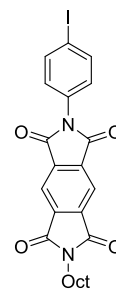
II-15^[247]



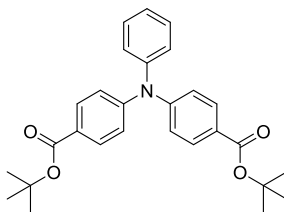
II-23^[248]



II-24^[249]



Compound II-4



In a sealed tube, tert-butyl 4-bromobenzoate **II-3** (2.70 g, 10.5 mmol, 3 eq), aniline (0.33 g, 3.50 mmol, 1 eq) and ^tBuOK (1.18 g, 10.5 mmol, 3 eq) were dissolved in dry toluene (10 mL). The mixture was degassed carefully by ultrasonic degassing with argon. Pd(dba)₂ (40 mg, 0.070 mmol, 0.02 eq), and XPhos (66 mg, 0.14 mmol, 0.04 eq) were then added quickly and the solution was stirred at 80 °C under argon during 20 h. After completion of the reaction, the solution was diluted with water and extracted with dichloromethane (2x). The combined organic layer was washed with brine (3x) and then dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. After chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane), the desired compound **II-4** was obtained as a white powder (1.45 g, yield of 93%).

MW (g.mol⁻¹): 445.56

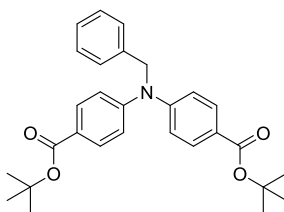
Chemical Formula: C₂₈H₃₁NO₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.85 (d, J = 9.0 Hz, 4 ¹H), 7.32 (m, 2 ¹H), 7.13 (m, 3 ¹H), 7.05 (d, J = 9.3 Hz, 4 ¹H), 1.58 (s, 18 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.4, 150.7, 146.3, 130.8, 129.8, 126.3, 126.0, 125.1, 122.4, 80.7, 28.2.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₂₈H₃₁NO₄: 445.2248; found: 445.2259. Δ = 2.5 ppm.

Compound II-9



In a sealed tube, tert-butyl 4-bromobenzoate **II-3** (2.51 g, 9.78 mmol, 3 eq), benzylamine (0.35 g, 3.26 mmol, 1 eq) and ^tBuOK (1.09 g, 9.78 mmol, 3 eq) were dissolved in dry toluene (20 mL). The mixture was degassed carefully by ultrasonic degassing with argon. Pd(dba)₂ (37 mg, 0.065 mmol, 0.02 eq), and XPhos (61 mg, 0.13 mmol, 0.04 eq) were then added quickly and the solution was stirred at 100 °C under argon during 22 h. After completion of the reaction, the solution was diluted with water and extracted with dichloromethane (2x). The combined organic layer was washed with brine (3x) and then dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. After chromatography on silica gel

(eluent: petroleum spirit/dichloromethane), the desired compound **II-9** was obtained as a white powder (1.23 g, yield of 82%).

MW (g.mol⁻¹): 459.59

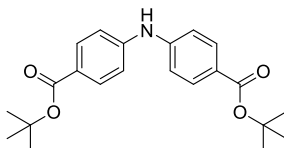
Chemical Formula: C₂₉H₃₃NO₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.87 (m, 4 ¹H), 7.27 (m, 5 ¹H), 7.11 (m, 4 ¹H), 5.08 (s, 2 ¹H), 1.56 (s, 18 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.4, 150.6, 137.7, 131.0, 128.8, 127.2, 126.4, 125.3, 119.9, 80.6, 55.9, 28.3.

HRMS (ESI+) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₂₉H₃₄NO₄: 460.24824; found: 460.24857. Δ= 0.7 ppm.

Compound II-10



In an autoclave, arylamine **II-9** (1.84 g, 4.0 mmol, 1 eq) was introduced in a solution of EtOH/THF (1/1, v/v) (40 mL). Palladium on charcoal (10%) (0.43 g, 0.4 mmol, 0.1 eq) was added to the solution and the autoclave was put under pressure of hydrogen (35 bars) after 3 purges. The solution was stirred under hydrogen (38 bars) at 50 °C during 3 days until total conversion. The solution was then filtered on a small column of silica washed abundantly with DCM. The filtrate was concentrated under reduced pressure and the arylamine **II-10** was obtained as a white solid with a yield of 90% (1.32 g).

MW (g.mol⁻¹): 369.46

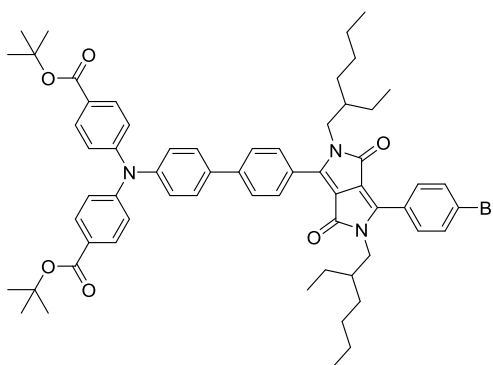
Chemical Formula: C₂₂H₂₇NO₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.92 (m, 4 ¹H), 7.09 (m, 4 ¹H), 6.19 (br s, 1 ¹H), 1.59 (s, 18 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.5, 145.5, 131.2, 125.0, 116.7, 80.6, 28.3.

HRMS (TOF MS ES-) m/z: [M-H]⁻ calculated for C₂₂H₂₆NO₄: 368.1862; found: 368.1866. Δ= 1.1 ppm.

Compound II-11



In a sealed tube, the arylamine **II-6** (53 mg, 0.093 mmol, 1 eq) and DPP-Br₂ **II-2** (127 mg, 0.19 mmol, 2 eq) were weighted under air. THF (without stabilizer) (4 mL) and water (1 mL) were introduced and the mixture was degassed by ultrasonic degassing with argon. K₂CO₃ (39 mg, 0.28 mmol, 3 eq) and Pd(PPh₃)₄ (5 mg, 0.0047 mmol, 0.05 eq) were then added and the solution was stirred at 80 °C for 18 h. The mixture was then diluted with water and extracted with DCM (4x). The combined organic layer was washed with brine (2x) and dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane, then pure dichloromethane). The desired compound **II-11** was obtained as an orange/red solid with a yield of 50% (48 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1035.18

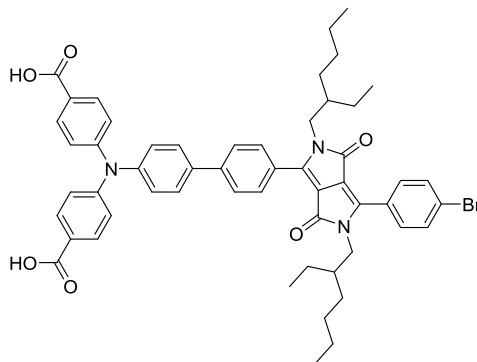
Chemical Formula: C₆₂H₇₂O₆N₃Br

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.90 (d, J= 8.7 Hz, 4 ¹H), 7.85 (d, J= 8.5 Hz, 2 ¹H), 7.70 (d, J= 8.4 Hz, 2 ¹H), 7.63 (m, 4 ¹H), 7.59 (d, J= 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.20 (d, J= 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.13 (d, J= 8.7 Hz, 4 ¹H), 3.78 (d, J= 7.5 Hz, 2 ¹H), 3.72 (d, J= 7.5 Hz, 2 ¹H), 1.59 (s, 18 ¹H), 1.40-1.55 (m, 2 ¹H), 1.35-0.97 (m, 16 ¹H), 0.65-0.84 (m, 12 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.3, 162.7, 162.6, 150.5, 148.9, 147.0, 146.4, 142.7, 135.0, 132.1, 130.9, 130.1, 129.3, 128.3, 127.4, 127.1, 127.0, 126.5, 125.9, 125.4, 122.9, 110.1, 109.7, 80.8, 45.1, 45.0, 38.5, 38.5, 30.3, 28.2, 23.8, 22.9, 14.0, 14.0, 10.4.

HRMS (ESI+) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₆₂H₇₃O₆N₃Br: 1034.46773; found: 1034.47278. Δ= 4.9 ppm.

Sensitizer S1



In a round bottom flask containing compound **II-11** (48 mg, 0.046 mmol, 1 eq) under argon was added dichloromethane (1.5 mL) and then trifluoroacetic acid (1.5 mL) slowly. The resulting solution was stirred for 3 h at room temperature. A sensible color change from orange to red was observed. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure and purified by chromatography on silica gel (DCM/MeOH [90/10, v/v] and then DCM/MeOH/AcOH [90/9/1, v/v/v]). The desired sensitizer **S1** was obtained as an orange powder with a yield of 99% (43 mg).

MW (g.mol⁻¹): 922.96

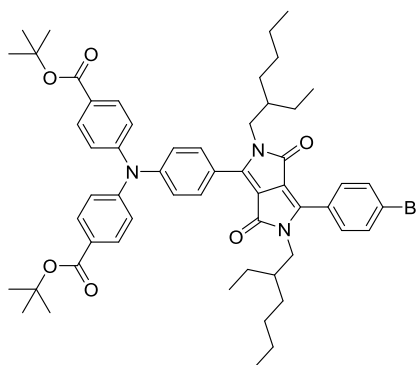
Chemical Formula: C₅₄H₅₆BrN₃O₆

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃/TFA [9/1], 25 °C), δ (ppm): 8.03 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 7.79 (s, 4 ¹H), 7.71 (d, J= 8.3 Hz, 2 ¹H), 7.68 (d, J= 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.55 (d, J= 8.1 Hz, 2 ¹H), 7.29 (d, J= 8.4 Hz, 2 ¹H), 7.21 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 3.78 (d, J= 6.1 Hz, 2 ¹H), 3.72 (d, J= 6.1 Hz, 2 ¹H), 1.46 (m, 2 ¹H), 0.96-1.39 (m, 16 ¹H), 0.75-0.93 (m, 6 ¹H), 0.70 (t, J=7.2 Hz, 6 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃/MeOD [9/1], 25 °C), δ (ppm): 167.4, 162.5, 162.4, 150.3, 149.1, 147.2, 146.0, 135.6, 131.6, 130.8, 129.7, 128.9, 127.9, 126.8, 126.5, 125.7, 125.0, 122.4, 109.5, 109.1, 44.5, 44.3, 38.1, 38.0, 29.8, 29.1, 27.7, 26.3, 23.3, 22.2, 13.2, 13.0, 9.6.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₅₄H₅₇BrN₃O₆: 922.3425; found: 922.3459. Δ= 3.7 ppm.

Compound II-12



In a sealed tube, arylamine **II-10** (50 mg, 0.14 mmol, 1 eq), compound **II-2** (100 mg, 0.15 mmol, 1.1 eq) and ^tBuOK (30 mg, 0.27 mmol, 1.5 eq) were dissolved in dry toluene (2 mL). The mixture was degassed carefully by ultrasonic degassing with argon. Pd(dba)₂ (6 mg, 0.01 mmol, 0.07 eq), and XPhos (10 mg, 0.02 mmol, 0.14 eq) were then added quickly and the solution was stirred at 60 °C under argon during 16 h. After completion of the reaction, the solution was diluted with water and extracted with dichloromethane (3x). The combined organic layer was washed with brine (3x) and then dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude was purified by chromatography on silica gel (pure DCM and then DCM/MeOH [99/1, v/v]). The desired orange product **II-12** was obtained with a yield of 17% (22 mg).

MW (g.mol⁻¹): 959.08

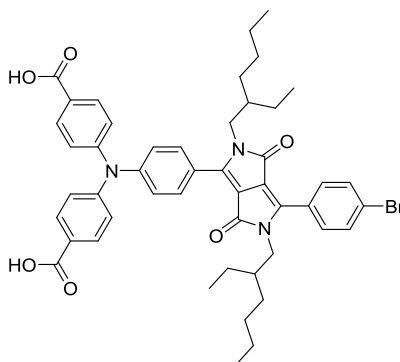
Chemical Formula: C₅₆H₆₈BrN₃O₆

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.92 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 7.74 (d, J= 8.8 Hz, 2 ¹H), 7.65 (s, 4 ¹H), 7.18 (d, J= 8.8 Hz, 2 ¹H), 7.14 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 3.73 (m, 4 ¹H), 1.59 (s, 18 ¹H), 1.43-1.56 (m, 2 ¹H), 1.02-1.28 (m, 16 ¹H), 0.67-0.87 (m, 12 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.2, 162.9, 162.6, 149.9, 148.8, 148.6, 146.4, 132.1, 131.1, 130.2, 130.1, 127.5, 125.3, 123.9, 123.6, 123.3, 110.2, 109.4, 80.0, 45.1, 45.0, 38.7, 38.6, 30.4, 30.3, 28.4, 28.2, 23.7, 22.9, 14.0, 13.9, 10.4.

HRMS (TOF MS ES⁺) m/z: [M+Na]⁺ calculated for C₅₆H₆₈BrN₃O₆Na: 980.4189; found: 980.4224. Δ= 3.6 ppm.

Sensitizer S2



In a round bottom flask containing compound **II-12** (25 mg, 0.026 mmol, 1 eq) under argon was added dichloromethane (1.5 mL) and then trifluoroacetic acid (1.5 mL) slowly. The resulting solution was then stirred for 3 h at room temperature. A sensible color change from orange to red was observed. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure and purified by precipitation in a mixture of chloroform/methanol by addition of hexane. The product **S2** was obtained as an orange powder with a yield of 99% (24 mg).

MW (g.mol⁻¹): 846.86

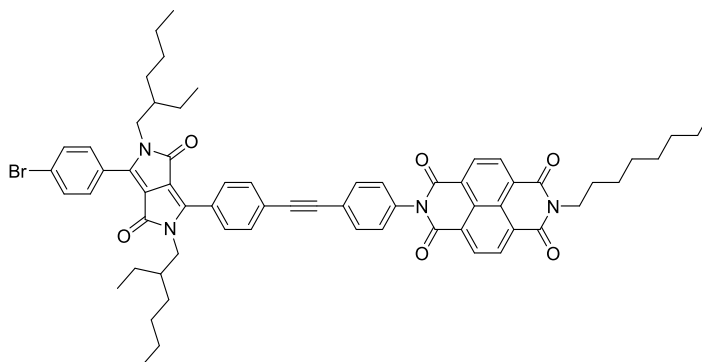
Chemical Formula: C₄₈H₅₂BrN₃O₆

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/MeOD [5/1], 25 °C), δ (ppm): 7.86 (d, J= 8.7 Hz, 4 ¹H), 7.63 (d, J= 8.5 Hz, 2 ¹H), 7.55 (d, J= 8.8 Hz, 2 ¹H), 7.51 (d, J= 8.8 Hz, 2 ¹H), 7.11 (d, J= 8.5 Hz, 2 ¹H), 7.05 (d, J= 8.7 Hz, 4 ¹H), 3.61 (m, 4 ¹H), 1.37 (m, 2 ¹H), 0.91-1.20 (m, 16 ¹H), 0.55-0.73 (m, 12 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃/MeOD [5/1], 25 °C), δ (ppm): 167.7, 162.6, 162.3, 149.8, 148.7, 148.5, 146.6, 131.6, 131.0, 129.8, 125.5, 124.9, 123.4, 122.8, 109.5, 108.8, 44.4, 44.3, 38.1, 38.1, 29.8, 29.7, 29.0, 27.8, 27.6, 23.2, 22.2, 13.1, 13.0, 9.6.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₄₈H₅₃BrN₃O₆: 846.3112; found: 846.3132. Δ= 2.4 ppm.

Compound II-16



In a sealed tube, were introduced successively under air, DPP-Br₂ **II-2** (470 mg, 0.70 mmol, 2 eq), the building block **II-15** (168 mg, 0.35 mmol, 1 eq), triethylamine (1.0 mL) in dry toluene (15 mL). The solution

was then degassed by ultrasonic degassing. Copper iodide (7 mg, 0.035 mmol, 0.1 eq) and Pd(PPh₃)₄ (20 mg, 0.018 mmol, 0.05 eq) were then added quickly and the resulting mixture was stirred under argon at 50 °C for 18 h. The crude was concentrated under reduced pressure and directly purified by chromatography on silica gel (DCM and then DCM/MeOH [99/1, v/v]). 220 mg (yield of 59%) of the desired compound **II-16** were obtained as a red solid.

MW (g.mol⁻¹): 1068.17

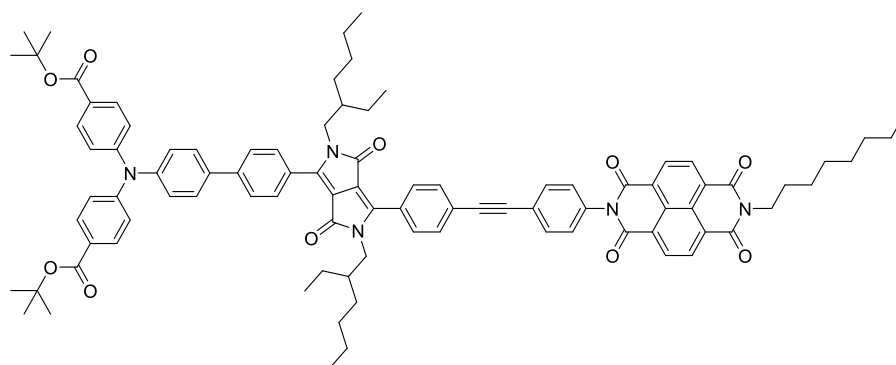
Chemical Formula: C₆₄H₆₇BrN₄O₆

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.80 (s, 4 ¹H), 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 2 ¹H), 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 2 ¹H), 7.67 (d, J = 8.4 Hz, 2 ¹H), 7.64 (m, 4 ¹H), 7.34 (d, J = 8.5 Hz, 2 ¹H), 4.22 (m, 2 ¹H), 3.74 (m, 4 ¹H), 1.77 (m, 2 ¹H), 1.01-1.57 (m, 28 ¹H), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3 ¹H), 0.80 (m, 6 ¹H), 0.72 (t, J = 7.4 Hz, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 161.8, 161.7, 161.6, 161.5, 147.1, 146.6, 133.7, 131.8, 131.1, 131.0, 130.4, 130.0, 129.1, 127.8, 127.6, 127.2, 126.3, 126.1, 126.1, 125.8, 125.5, 124.7, 124.5, 123.0, 109.1, 90.2, 89.1, 44.1, 44.0, 40.1, 37.6, 37.6, 30.8, 29.3, 28.7, 28.3, 28.2, 27.3, 27.1, 26.1, 22.8, 21.9, 21.6, 13.1, 12.9, 9.4.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₆₄H₆₈BrN₄O₆: 1067.4317; found: 1067.4350. Δ = 3.1 ppm.

Compound II-17



In a sealed tube, the arylamine **II-6** (30 mg, 0.052 mmol, 1.1 eq), compound **II-16** (50 mg, 0.047 mmol, 1 eq) and K₂CO₃ (20 mg, 0.14 mmol, 3 eq) were weighted under air. THF (without stabilizer) (4 mL) and water (1 mL) were introduced and the mixture was degassed by ultrasonic degassing with argon. Pd(PPh₃)₄ (3 mg, 0.0024 mmol, 0.05 eq) were then added and the solution was stirred at 80 °C for 18 h. The mixture was then diluted with water and extracted with DCM (2x). The combined organic layer was washed with brine (2x) and dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was precipitated in MeOH from DCM and the desired compound **II-17** was recovered by filtration as a dark red solid (65 mg, yield of 96%).

MW (g.mol⁻¹): 1432.81

Chemical Formula: C₉₂H₉₇N₅O₁₀

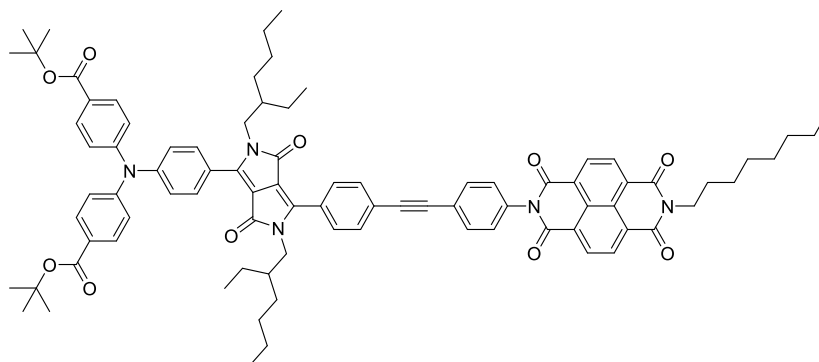
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.80 (s, 4 ¹H), 7.90 (d, J = 8.8 Hz, 4 ¹H), 7.87-7.92 (m, 2 ¹H), 7.83 (d, J = 8.5 Hz, 2 ¹H), 7.74 (m, 4 ¹H), 7.70 (d, J = 8.5 Hz, 2 ¹H), 7.60 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.35 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H),

HRMS (MALDI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ calculated for $C_{92}H_{98}N_5O_{10}$: 1432.7308; found: 1432.7337. Δ = 2.0 ppm.

CCCCC[C@H](CCCC)C1=C(C(=O)N1C(=O)C2=CC=C(C=C2)C3=CC=C(C=C3)N(C4=CC=C(C=C4)C(=O)O)C5=CC=C(C=C5)C(=O)O)C6=CC=C(C=C6)C#CC7=CC=C(C=C7)N8C(=O)c9ccc1c2c(=O)n(CCCCCC)c(=O)c1ccc2c(=O)n8c9

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₈₄H₈₂N₅O₁₀: 1320.6056; found: 1320.6069. Δ = 1.0 ppm.

Compound II-18



In a sealed tube, arylamine **II-10** (20 mg, 0.052 mmol, 1.1 eq), compound **II-16** (50 mg, 0.047 mmol, 1 eq) and ^tBuOK (8 mg, 0.071 mmol, 1.5 eq) were dissolved in dry toluene (4 mL). The mixture was degassed carefully by ultrasonic degassing with argon. Pd(dba)₂ (2 mg, 0.002 mmol, 0.05 eq), and XPhos (3 mg, 0.005 mmol, 0.10 eq) were then added quickly and the solution was stirred at 90 °C under argon during 18 h. After completion of the reaction, the solution was diluted with water and extracted with dichloromethane (2x). The combined organic layer was washed with brine (3x) and then dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. After precipitation in MeOH from DCM, the desired product **II-18** was obtained as a red product (63 mg, yield of 98%).

MW (g.mol⁻¹): 1356.72

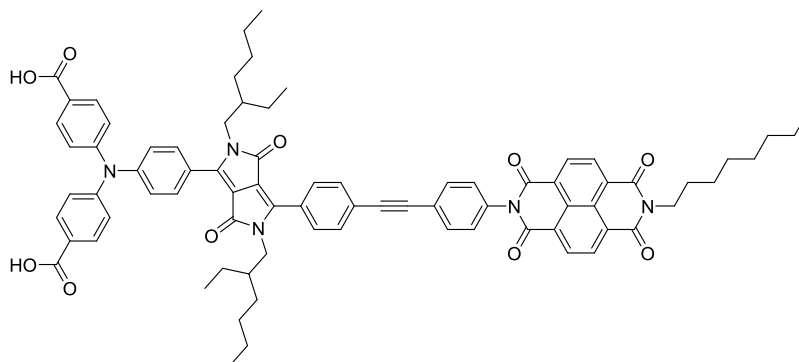
Chemical Formula: C₈₆H₉₃N₅O₁₀

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.81 (s, 4 ¹H), 7.92 (d, J = 8.6 Hz, 4 ¹H), 7.81 (d, J = 8.3 Hz, 2 ¹H), 7.76 (d, J = 8.2 Hz, 4 ¹H), 7.69 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.34 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.19 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.14 (d, J = 8.7 Hz, 4 ¹H), 4.21 (t, J = 7.8 Hz, 2 ¹H), 3.76 (m, 4 ¹H), 1.76 (m, 2 ¹H), 1.60 (s, 18 ¹H), 1.05-1.50 (m, 28 ¹H), 0.66-0.92 (m, 15 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.2, 162.9, 162.7, 149.9, 148.8, 148.6, 146.8, 134.6, 132.8, 132.0, 131.5, 131.0, 130.2, 128.8, 128.6, 128.5, 127.5, 127.1, 126.5, 125.4, 124.0, 123.6, 110.4, 109.5, 81.0, 45.1, 41.1, 38.7, 38.5, 31.8, 30.4, 30.3, 29.7, 29.3, 29.2, 28.4, 28.2, 28.1, 27.1, 23.7, 22.9, 22.6, 14.1, 14.0, 14.0, 10.4.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₈₆H₉₄N₅O₁₀: 1356.6995; found: 1356.7088. Δ = 3.2 ppm.

Sensitizer S4



In a round bottom flask containing compound **II-18** (18 mg, 0.013 mmol, 1 eq) under argon was added dichloromethane (4 mL) and then trifluoroacetic acid (0.2 mL) slowly. The resulting solution was then stirred for 3 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure and purified by precipitation in a mixture of dichloromethane /methanol by addition of hexane. The product **S4** was obtained as a red powder with a yield of 73% (12 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1244.50

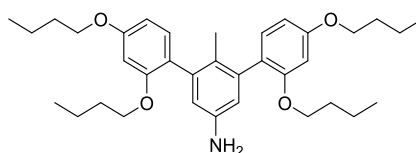
Chemical Formula: C₇₈H₇₇N₅O₁₀

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 25 °C), δ (ppm): 8.71 (s, 4 ¹H), 7.97 (d, *J*= 8.0 Hz, 4 ¹H), 7.93 (m, 4 ¹H), 7.69 (m, 4 ¹H), 7.39 (d, *J*= 8.5 Hz, 2 ¹H), 7.24 (d, *J*= 8.8 Hz, 2 ¹H), 7.19 (d, *J*= 8.8 Hz, 4 ¹H), 4.16 (m, 2 ¹H), 3.83 (m, 4 ¹H), 1.75 (m, 2 ¹H), 1.10-1.50 (m, 28 ¹H), 0.89 (t, *J*= 7.0 Hz, 3 ¹H), 0.71-0.87 (m, 12 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, THF-*d*₈, 25 °C), δ (ppm): 164.2, 160.6, 160.6, 160.2, 160.0, 147.2, 146.9, 145.9, 144.2, 134.1, 130.1, 129.7, 129.3, 128.5, 128.4, 128.3, 127.4, 127.0, 125.3, 125.2, 125.0, 124.6, 123.4, 122.0, 121.7, 121.2, 108.5, 107.5, 89.1, 87.6, 42.6, 38.5, 36.9, 36.8, 30.0, 28.5, 28.5, 27.8, 27.4, 27.3, 26.5, 26.4, 26.1, 25.6, 25.2, 23.0, 22.8, 21.8, 21.7, 20.9, 20.7, 11.6, 11.5, 11.5, 7.9.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₇₈H₇₈N₅O₁₀: 1244.5743; found: 1244.5769. Δ= 2.1 ppm.

Compound II-19



In a sealed tube, 3,5-dibromo-4-methylaniline (100 mg, 0.38 mmol, 1 eq), 2,4-dibutoxyphenylboronic acid (220 mg, 0.83 mmol, 2.2 eq) and potassium carbonate (260 mg, 1.9 mmol, 5 eq) were dissolved in a mixture of toluene and methanol (2/1, 4 mL) and degassed 15 min in an ultrasonic bath with argon bubbling. Pd(dppf)Cl₂ (31 mg, 0.038 mmol, 0.1 eq) was added to the solution. The mixture was heated at 70 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed by evaporation. The resulting

product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/ethyl acetate (9/1, v/v)). The product was obtained as a light brown solid **II-19** (145 mg, yield of 71%).

MW (g.mol⁻¹): 547.78

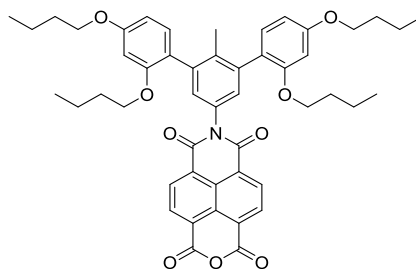
Chemical Formula: C₃₅H₄₉NO₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.05 (m, 2 ¹H), 6.51 (m, 6 ¹H), 3.98 (t, J= 6.0 Hz, 4 ¹H), 3.88 (m, 4 ¹H), 3.48 (br s, 2 ¹H), 1.78 (m, 7 ¹H), 1.45-1.66 (m, 8 ¹H), 1.31 (m, 4 ¹H), 0.99 (t, J= 7.3 Hz, 6 ¹H), 0.86 (t, J= 7.3 Hz, 6 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 159.6, 159.4, 157.0, 143.6, 142.6, 139.4, 131.3, 130.0, 127.4, 126.7, 125.0, 124.1, 117.7, 117.0, 116.7, 114.1, 104.7, 100.6, 100.1, 68.0, 67.7, 31.5, 31.2, 19.3, 19.1, 13.9, 13.8.

HRMS (ESI+) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₃₅H₅₀NO₄: 548.3740; found: 548.3759. Δ= 3.5 ppm.

Compound II-20



Naphtalene tetracarboxylic acid bisanhydride (284 mg, 1.06 mmol, 4 eq) was dissolved in 5 mL of DMF under argon, and the solution was heated at 110 °C during 15 min. Compound **II-19** (145 mg, 0.26 mmol, 1 eq) in DMF (5 mL) was added dropwise in the reaction mixture. The solution was stirred at 120 °C overnight. The solvent was removed by evaporation and the residue taken up in dichloromethane. The organic layer was washed with distilled water (5x), dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The resulting product was taken up in a mixture of dichloromethane/petroleum spirit (1/1, v/v). The solution was filtered, the filtrate was collected, and the solvent was removed by evaporation. The resulting product **II-20** (185 mg, yield of 87%) was engaged in the following reaction without further purification.

MW (g.mol⁻¹): 797.94

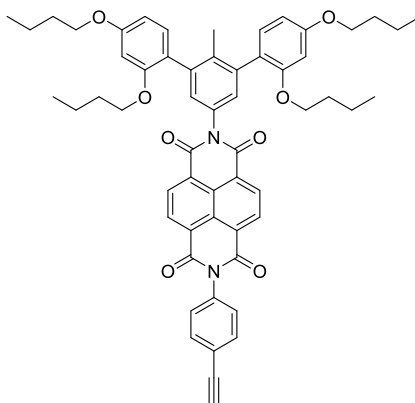
Chemical Formula: C₄₉H₅₁NO₉

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.84 (s, 4 ¹H), 7.16 (d, J= 8.5 Hz, 2 ¹H), 7.07 (s, 2 ¹H), 6.51 (m, 4 ¹H), 3.99 (t, J= 6.5 Hz, 4 ¹H), 3.91 (t, J= 6.3 Hz, 4 ¹H), 2.00 (s, 3 ¹H), 1.78 (m, 4 ¹H), 1.67 (m, 4 ¹H), 1.51 (m, 4 ¹H), 1.36 (m, 4 ¹H), 0.98 (t, J= 7.4 Hz, 6 ¹H), 0.88 (t, J= 7.3 Hz, 6 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 162.2, 159.8, 158.9, 157.2, 139.9, 137.6, 133.2, 131.5, 131.3, 130.5, 128.7, 128.4, 127.2, 123.6, 122.8, 104.9, 100.5, 68.3, 67.7, 31.9, 31.4, 31.2, 29.7, 29.4, 19.3, 19.2, 13.9, 13.8.

MS (EI+) m/z: [M+H]⁺ 799.4.

Compound II-21



Compound **II-20** (170 mg, 0.21 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 5 mL of DMF under argon, and the solution was heated at 110 °C during 15 min. 4-ethynylaniline (50 mg, 0.43 mmol, 2 eq) in DMF was added dropwise in the reaction mixture. The solution was stirred at 120 °C overnight. The solvent was removed by evaporation and the residue taken up in dichloromethane. The organic layer was washed with distilled water (5x), dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The resulting product was purified by column chromatography (eluent: petroleum spirit/dichloromethane 2/8, v/v). The product was taken up in a mixture of dichloromethane/MeOH. The solution was filtered and the precipitate was collected by filtration. The wanted product **II-21** was obtained with a yield of 26% (50 mg).

MW ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 897.08

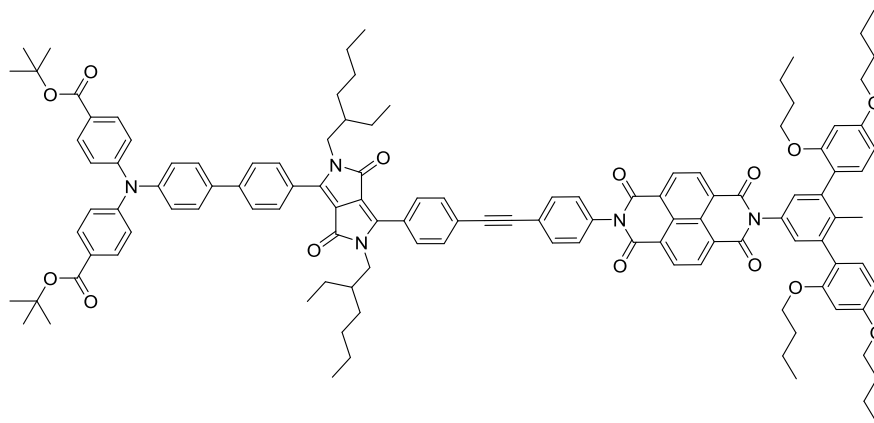
Chemical Formula: $\text{C}_{57}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8$

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C), δ (ppm): 8.84 (s, 4 ^1H), 7.69 (d, J = 8.5 Hz, 2 ^1H), 7.31 (d, J = 8.5 Hz, 2 ^1H), 7.17 (m, 2 ^1H), 7.10 (s, 2 ^1H), 6.52 (m, 4 ^1H), 3.99 (t, J = 6.5 Hz, 4 ^1H), 3.91 (t, J = 6.3 Hz, 4 ^1H), 3.17 (s, 1 ^1H), 2.00 (s, 3 ^1H), 1.79 (m, 4 ^1H), 1.68 (m, 4 ^1H), 1.52 (m, 4 ^1H), 1.37 (m, 4 ^1H), 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 6 ^1H), 0.88 (t, J = 7.4 Hz, 6 ^1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C), δ (ppm): 162.9, 159.7, 157.2, 139.8, 134.8, 133.3, 131.5, 131.2, 130.6, 128.8, 128.7, 127.5, 127.2, 123.7, 123.3, 104.9, 100.3, 82.7, 78.5, 68.4, 67.7, 31.4, 31.2, 19.3, 19.2, 17.8, 13.9, 13.8.

HRMS (ESI+) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calculated for $\text{C}_{57}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}$: 919.3934; found: 919.3928. Δ = 0.7 ppm.

Compound II-22



In a sealed tube, DPP compound **II-11** (40 mg, 0.046 mmol, 1.2 eq), the compound **II-21** (42 mg, 0.039 mmol, 1 eq) and triethylamine (1.0 mL) were introduced successively in dry toluene (4 mL) under air. The solution was then degassed by ultrasonic degassing. Copper iodide (1 mg, 0.0015 mmol, 0.1 eq) and Pd(PPh₃)₄ (3 mg, 0.004 mmol, 0.05 eq) were then added quickly and the resulting mixture was stirred under argon at 60 °C for 4 h. The crude was concentrated under reduced pressure and directly purified by chromatography on silica gel (petroleum spirit/dichloromethane [9/1, v/v]). 46 mg (yield of 64%) of the desired compound **II-22** were obtained as a red solid.

MW (g.mol⁻¹): 1851.35

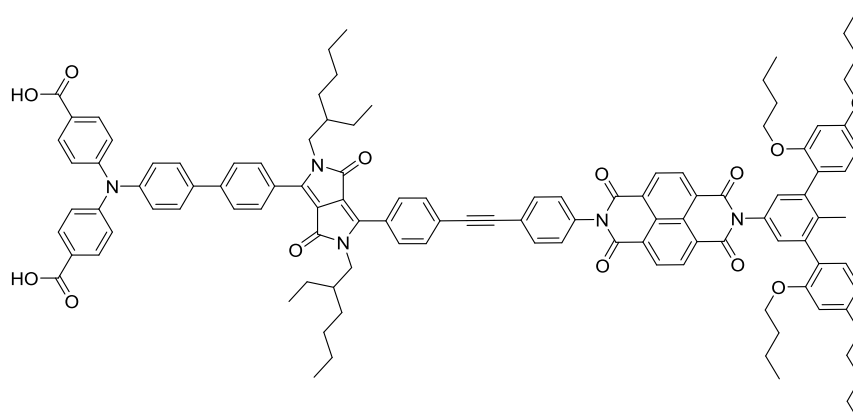
Chemical Formula: C₁₁₉H₁₂₇N₅O₁₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.82 (s, 4 ¹H), 7.90 (d, J = 9.1 Hz, 4 ¹H), 7.82 (d, J = 7.8 Hz, 2 ¹H), 7.66-7.78 (m, 8 ¹H), 7.60 (d, J = 7.6 Hz, 2 ¹H), 7.36 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.09-7.24, (m, 10 ¹H), 6.51 (m, 4 ¹H), 3.99 (t, J = 6.5 Hz, 4 ¹H), 3.92 (t, J = 6.0 Hz, 4 ¹H), 3.80 (m, 4 ¹H), 2.01 (s, 3 ¹H), 1.79 (m, 4 ¹H), 1.68 (m, 4 ¹H), 1.59 (s, 18 ¹H), 1.51 (m, 6 ¹H), 1.05-1.44 (m, 20 ¹H), 0.99 (t, J = 7.5 Hz, 6 ¹H), 0.90 (t, J = 7.4 Hz, 6 ¹H), 0.76 (m, 12 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.4, 162.9, 162.8, 159.8, 157.3, 150.5, 148.8, 146.4, 142.8, 139.8, 137.5, 136.1, 134.7, 133.7, 132.8, 132.0, 131.5, 131.2, 131.0, 130.6, 129.3, 128.9, 128.7, 128.3, 127.5, 127.2, 127.0, 126.6, 126.0, 124.0, 123.8, 122.9, 110.4, 110.0, 105.0, 100.5, 80.8, 68.4, 67.8, 45.2, 38.6, 31.4, 31.2, 30.4, 29.7, 28.3, 23.8, 22.9, 19.3, 19.2, 13.9, 10.4.

HRMS (ESI+) m/z: [M]⁺ calculated for C₁₁₉H₁₂₇N₅O₁₄, 1849.9374; found, 1849.9321. Δ = 2.6 ppm.

Sensitizer S5



In a round bottom flask containing compound **II-22** (20 mg, 0.011 mmol, 1 eq) under argon, dichloromethane (3 mL) and then trifluoroacetic acid (1 mL) were added slowly. The resulting solution was then stirred for 3 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure and purified by precipitation in a mixture of dichloromethane/methanol by addition of hexane. The product **S5** was obtained as a red solid with a yield of 84% (16 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1739.13

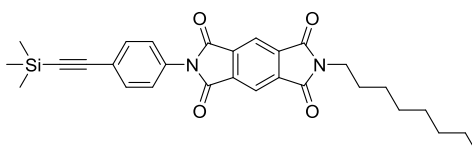
Chemical Formula: C₁₁₁H₁₁₁N₅O₁₄

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃/MeOD [5/1], 25 °C), δ (ppm): 8.80 (s, 4 ¹H), 7.93 (d, J= 8.1 Hz, 4 ¹H), 7.85 (d, J= 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.79 (d, J= 7.7 Hz, 2 ¹H), 7.56-7.76 (m, 8 ¹H), 7.32 (d, J= 8.1 Hz, 2 ¹H), 7.20, (d, J= 8.1 Hz, 2 ¹H), 7.13, (d, J= 7.2 Hz, 6 ¹H), 7.06 (s, 2 ¹H), 6.51 (m, 4 ¹H), 3.95 (t, J= 6.3 Hz, 4 ¹H), 3.88 (t, J= 6.6 Hz, 4 ¹H), 3.76 (m, 4 ¹H), 1.97 (s, 3 ¹H), 1.74 (m, 4 ¹H), 1.64 (m, 4 ¹H), 1.48 (m, 6 ¹H), 1.00-1.39 (m, 20 ¹H), 0.95 (t, J= 7.3 Hz, 6 ¹H), 0.66-0.89 (m, 18 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃/MeOD [5/1], 25 °C), δ (ppm): 162.9, 162.8, 159.7, 157.2, 150.9, 147.6, 139.9, 136.3, 134.6, 132.8, 132.0, 131.5, 131.2, 130.5, 129.2, 128.8, 128.6, 128.3, 127.5, 127.2, 127.0, 126.6, 126.3, 123.7, 122.9, 105.1, 68.3, 67.8, 45.2, 38.5, 31.4, 31.2, 30.3, 29.8, 29.2, 28.2, 23.7, 22.8, 22.5, 19.2, 19.1, 13.9, 13.8, 13.7, 10.3.

HRMS (ESI+) m/z: [M]⁺ calculated for C₁₁₁H₁₁₁N₅O₁₄: 1737.8122; found: 1737.8103. Δ= 1.1 ppm.

Compound II-25



Pyromellitimide **II-24** (107 mg, 0.202 mmol) was dissolved in 23 mL of toluene and 5 mL of DIPEA under argon atmosphere and the resulting mixture was freed from oxygen by bubbling argon while

sonicating. Then, copper iodide (2 mg, 0.010 mmol), ethynyltrimethylsilane (142 μ L, 0.910 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium (23 mg, 0.020 mmol) were added and the mixture was stirred at 50 $^{\circ}$ C for 2 hours. Solvents were evaporated and the crude product was purified by flash column chromatography on silica gel (eluent: dichloromethane) to give the title product **II-25** as a pale yellow solid (84 mg, yield of 83%).

MW (g.mol⁻¹): 500.67

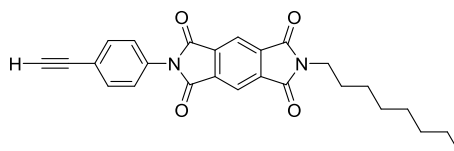
Chemical Formula: C₂₉H₃₂N₂O₄Si

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 $^{\circ}$ C), δ (ppm) : 8.37 (s, 2 ¹H), 7.60 (d, J= 8.8 Hz, 2 ¹H), 7.44 (d, J= 8.8 Hz, 2 ¹H), 3.76 (t, J= 7.4 Hz, 2 ¹H), 1.71 (m, 2 ¹H), 1.40-1.20 (m, 10 ¹H), 0.87 (t, J= 6.8 Hz, 3 ¹H), 0.27 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 $^{\circ}$ C), δ (ppm): 166.2, 165.1, 137.8, 136.8, 132.9, 131.0, 126.0, 123.7, 118.9, 104.0, 96.1, 39.0, 31.9, 31.1, 29.3, 29.2, 28.6, 27.0, 22.7, 14.2, 0.0.

MS (EI) m/z: 500.3.

Compound II-26



To a solution of pyromellitimide **II-25** (6.7 mg, 13.4 μ mol) in 4 mL of THF was added tetrabutylammonium fluoride (14 μ L (3M in THF), 14 μ mol) at 0 $^{\circ}$ C. The mixture was stirred at 0 $^{\circ}$ C for two minutes, then water was poured and the product was extracted with dichloromethane. Organic layer was dried over anhydrous magnesium sulfate, and the resulting crude product was purified by flash column chromatography on silica gel (eluent: dichloromethane) to give the title product **II-26** as a white solid (2.0 mg, yield of 35%).

MW (g.mol⁻¹): 428.49

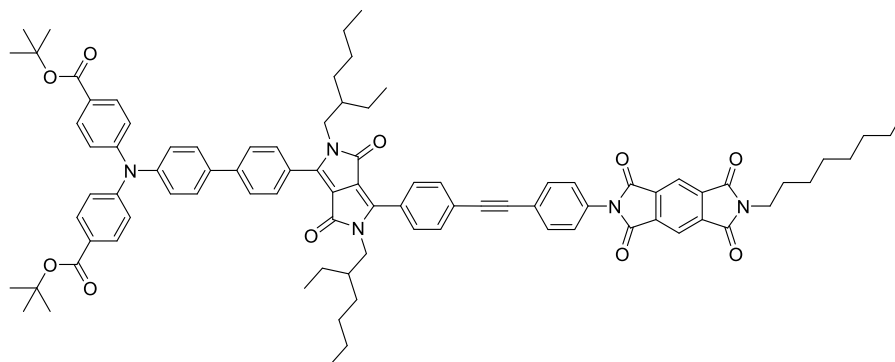
Chemical Formula: C₂₆H₂₄N₂O₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 $^{\circ}$ C), δ (ppm): 8.38 (s, 2 ¹H), 7.65 (d, J= 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.47 (d, J= 8.6 Hz, 2 ¹H), 3.75 (m, 2 ¹H), 3.16 (s, 1 ¹H) 1.71 (m, 2 ¹H), 1.40-1.20 (m, 10 ¹H), 0.87 (t, J= 6.8 Hz, 3 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 $^{\circ}$ C), δ (ppm): 166.2, 165.1, 137.9, 136.8, 133.1, 131.4, 126.1, 122.6, 118.9, 82.7, 78.7, 39.0, 31.9, 29.3, 29.2, 28.6, 27.0, 22.8, 14.2.

MS (EI) m/z: 428.3.

Compound II-27



In a sealed tube, compound **II-11** (DPP) (42 mg, 0.041 mmol, 1 eq) and compound **II-26** (23 mg, 0.054 mmol, 1.3 eq) were solubilized in a mixture toluene/triethylamine [5/1, v/v] (6 mL) under argon atmosphere. The mixture was degassed carefully. Copper iodide (2.0 mg, 0.0062 mmol, 0.2 eq) and Pd(PPh₃)₄ (5.0 mg, 0.0041 mmol, 0.1 eq) were added quickly. The solution was stirred at 80 °C for 18 h. After cooling to room temperature the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane then pure dichloromethane). The recovered material was then taken in dichloromethane (1 mL) and methanol was added. The precipitate was recovered by filtration as a red product **II-27** (26 mg, yield of 46%).

MW (g.mol⁻¹): 1382.75

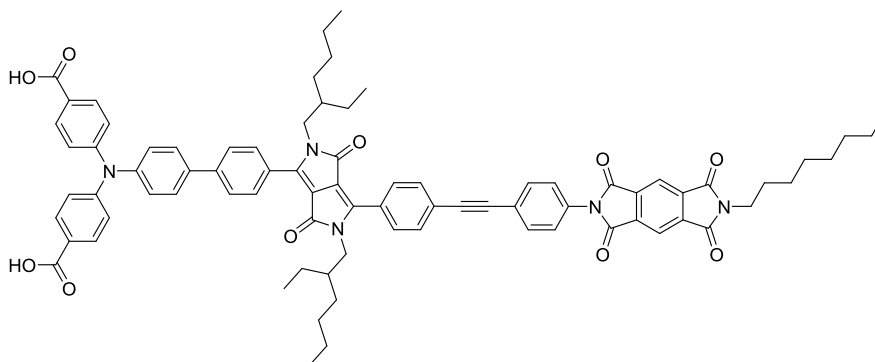
Chemical Formula: C₈₈H₉₅N₅O₁₀

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C), δ (ppm): 8.08 (d, J = 8.8 Hz, 4 ¹H), 8.03 (d, J = 8.4 Hz, 2 ¹H), 7.89 (d, J = 8.4 Hz, 2 ¹H), 7.82 (s, 2 ¹H), 7.53 (m, 4 ¹H), 7.48 (d, J = 8.5 Hz, 2 ¹H), 7.41 (d, J = 8.5 Hz, 2 ¹H), 7.32 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H), 6.99 (d, J = 8.7 Hz, 6 ¹H), 3.82-4.02 (m, 4 ¹H), 3.57-3.63 (m, 2 ¹H), 1.56-1.72 (m, 4 ¹H), 1.51 (s, 18 ¹H), 1.01-1.31 (m, 26 ¹H), 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 3 ¹H), 0.76-0.85 (m, 6 ¹H), 0.67-0.75 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C), δ (ppm): 165.8, 165.0, 164.5, 162.8, 150.6, 148.7, 147.4, 146.5, 142.5, 137.3, 136.4, 136.0, 132.4, 132.0, 131.8, 131.3, 129.9, 129.3, 129.0, 127.2, 126.9, 126.0, 125.8, 125.6, 123.3, 123.1, 118.0, 110.8, 110.4, 91.5, 90.7, 80.3, 45.0, 44.9, 38.9, 38.6, 32.0, 30.7, 29.5, 29.3, 28.7, 28.5, 28.1, 27.1, 24.1, 23.1, 22.9, 14.2, 14.1, 10.5.

HRMS (ESI+) m/z: [M]⁺ calculated for C₈₈H₉₅N₅O₁₀: 1381.7073; found: 1381.7076. Δ= 0.2 ppm.

Sensitizer S6



In a round bottom flask containing compound **II-27** (36 mg, 0.025 mmol, 1 eq) under argon, dichloromethane (4 mL) and then trifluoroacetic acid (1 mL) were added slowly. The resulting solution was then stirred for 3 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure and purified by precipitation in a mixture of dichloromethane/methanol [1/1, v/v, 1 mL] by addition of hexane (20 mL). The product **S6** was obtained as a red powder with a yield of 91% (30 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1284.52

Chemical Formula: C₈₀H₇₉N₅O₁₀

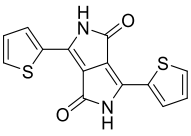
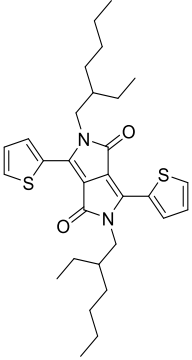
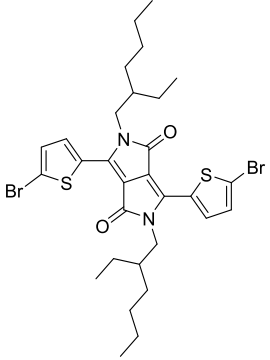
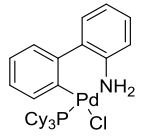
¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 25 °C), δ (ppm): 8.30 (s, 2 ¹H), 7.99 (d, J = 8.5 Hz, 2 ¹H), 7.93 (m, 6 ¹H), 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 2 ¹H), 7.74 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.66 (m, 4 ¹H), 7.59 (d, J = 8.7 Hz, 2 ¹H), 7.24 (d, J = 8.7 Hz, 2 ¹H), 7.15 (d, J = 8.9 Hz, 4 ¹H), 3.85 (m, 4 ¹H), 3.70 (m, 2 ¹H), 1.50 (m, 2 ¹H), 1.07-1.41 (m, 28 ¹H), 0.89 (m, 3 ¹H), 0.81 (m, 6 ¹H), 0.74 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈, 25 °C), δ (ppm): 166.9, 166.7, 165.6, 162.7, 162.7, 151.5, 148.8, 147.3, 147.2, 143.1, 138.5, 137.7, 136.9, 133.1, 132.9, 132.6, 131.8, 130.2, 129.6, 129.5, 128.9, 128.3, 127.2, 126.8, 126.3, 126.0, 123.5, 123.1, 118.3, 111.0, 110.5, 91.6, 90.5, 45.2, 39.4, 38.9, 32.5, 31.1, 29.9, 29.9, 29.1, 29.0, 27.6, 24.4, 23.5, 23.3, 14.2, 14.1, 10.5.

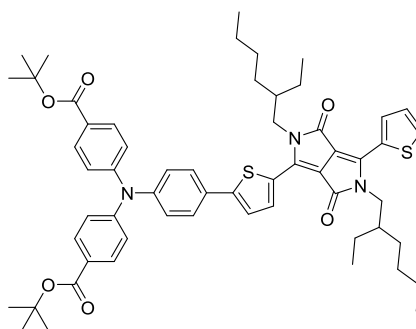
HRMS (ESI-) m/z: [M-2H]²⁻ calculated for C₈₀H₇₇N₅O₁₀: 1267.5670; found: 1267.5640. Δ = 2.4 ppm.

E. Synthesis: Chapter III

The following compounds were prepared according to literature methods.

III-1 ^[150]	III-2 ^[250]	III-3 ^[250]	Precatalyst A (Purchased from Sigma Aldrich)
			

Compound III-4



In a sealed tube were introduced DPP **III-2** (532 mg, 1.01 mmol, 2.0 eq), triphenylamine **II-5** (290 mg, 0.51 mmol, 1 eq), potassium carbonate (210 mg, 1.52 mmol, 3 eq), pivalic acid (16 mg, 0.152 mmol, 0.3 eq) and palladium precatalyst **A** (30 mg, 0.051 mmol, 0.1 eq). The reaction flask was put under inert atmosphere, freshly distilled and degassed DMA (2.2 mL) was injected. The reaction mixture was stirred at 125 °C during 15 h. After completion of the reaction, the mixture was cooled to room temperature. The solution was diluted with water and extracted with dichloromethane (2x). The combined organic layer was washed with brine (3x) and then dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude was then purified by chromatography on silica gel twice (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [2/8, v/v]) to afford the desired compound **III-4** as a purple solid with a yield of 63% (308 mg).

MW (g.mol⁻¹): 968.33

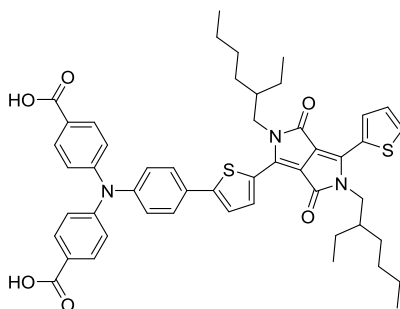
Chemical Formula: C₅₈H₆₉N₃O₆S₂

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 9.00 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 8.90 (dd, J= 1.1 Hz, J= 3.9 Hz, 1 ¹H), 7.91 (d, J= 4.3 Hz, 4 ¹H), 7.61 (m, 3 ¹H), 7.43 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 7.27 (m, 1 ¹H), 7.14 (m, 6 ¹H), 4.06 (m, 4 ¹H), 1.90 (m, 2 ¹H), 1.60 (s, 18 ¹H), 1.22-1.42 (m, 16 ¹H), 0.83-0.93 (m, 12 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.3, 161.8, 161.6, 150.2, 149.1, 146.9, 140.3, 139.9, 137.1, 135.2, 131.0, 130.4, 129.9, 129.2, 128.5, 128.4, 127.3, 126.8, 125.6, 124.2, 123.1, 122.7, 108.1, 108.0, 80.9, 45.9, 39.2, 39.1, 30.3, 30.2, 28.5, 28.4, 28.3, 23.7, 23.6, 23.1, 14.1, 10.6, 10.5.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₅₈H₆₉N₃O₆S₂: 967.4622; found: 967.4581. Δ=4.2ppm.

Sensitizer S7



In a round bottom flask containing compound **III-4** (39 mg, 0.040 mmol, 1.00 eq) under argon was added dichloromethane (3 mL) and then trifluoroacetic acid (1 mL) slowly. The resulting solution was then stirred for 2 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure. The sensitizer **S7** was obtained as a purple powder with a yield of 58% (20 mg) after column chromatography on silica gel (eluent: DCM/MeOH/AcOH [90/9/1, v/v/v]).

MW (g.mol⁻¹): 856.11

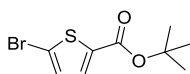
Chemical Formula: C₅₀H₅₃N₃O₆S₂

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*8, 25 °C), δ (ppm): 9.15 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 9.08 (dd, J= 1.0 Hz, J= 3.9 Hz, 1 ¹H), 7.94 (d, J= 7.9 Hz, 4 ¹H), 7.83 (dd, J= 1.1 Hz, J= 5.0 Hz, 1 ¹H), 7.76 (d, J= 8.7 Hz, 2 ¹H), 7.63 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 7.30 (dd, J= 3.9 Hz, J= 5.0 Hz, 1 ¹H), 7.21 (d, J= 8.7 Hz, 2 ¹H), 7.16 (d, J= 8.7 Hz, 4 ¹H), 4.09 (m, 4 ¹H), 1.94 (m, 2 ¹H), 1.20-1.45 (m, 16 ¹H), 0.82-0.96 (m, 12 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, THF-*d*8, 25 °C), δ (ppm): 166.9, 162.0, 161.7, 151.2, 149.6, 147.8, 140.3, 140.1, 137.8, 136.0, 131.8, 131.5, 130.7, 130.1, 129.4, 128.8, 127.9, 126.6, 125.0, 123.8, 123.3, 108.5, 46.0, 40.1, 39.9, 30.8, 29.1, 29.0, 24.1, 24.0, 23.8, 14.2, 10.5.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₅₀H₅₃N₃O₆S₂: 855.3370; found: 855.3958. Δ=1.4ppm.

Compound III-5



In a round bottom flask with condenser containing 5-bromothiophene-2-carboxylic acid (2.0 g, 9.66 mmol, 1 eq) under nitrogen, thionyl chloride (10 mL) and 3 drops of DMF were added. The solution was refluxed during 1 h 30 min and, after cooling to room temperature, concentrated to dryness. The residue was taken in diethyl ether (40 mL) and added on a suspension of t-BuOK (1.41 g, 12.6 mmol, 1.3 eq) in diethyl ether (20 mL) at 0 °C. The solution was let warm to room temperature and stirred for 3 h in the same conditions. Water was then added and the mixture was extracted with ethyl acetate (2x). The combined organic layer was then washed with brine (2x), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: dichloromethane/petroleum spirit [8/2, v/v]) affords the wanted compound **III-5** with a yield of 61% as a colorless liquid.

MW (g.mol⁻¹): 263.15

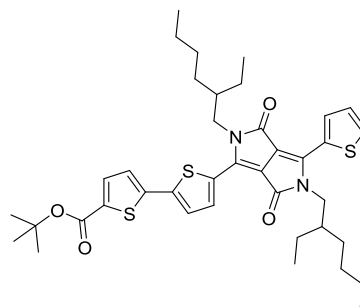
Chemical Formula: C₉H₁₁O₂BrS

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.46 (d, J= 4.0 Hz, 1 ¹H), 7.03 (d, J= 4.0 Hz, 1 ¹H), 1.56 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 160.4, 136.9, 132.9, 130.7, 119.3, 82.3, 28.2.

HRMS (ESI+) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₉H₁₂O₂BrS: 262.9736; found: 262.9735. Δ= 0.4 ppm.

Compound III-6



In a sealed tube were introduced DPP **III-2** (580 mg, 1.10 mmol, 2 eq), potassium carbonate (229 mg, 1.66 mmol, 3 eq), pivalic acid (17 mg, 0.166 mmol, 0.3 eq) and palladium precatalyst **A** (33 mg, 0.055 mmol, 0.1 eq). The reaction flask was put under inert atmosphere and a solution of bromothiophene **III-5** (145 mg, 0.55 mmol, 1 eq) in freshly distilled and degassed DMA (2.2 mL) was injected. The reaction mixture was stirred at 125 °C during 15 h. After completion of the reaction, the mixture was cooled down to room temperature. The solution was diluted with water and extracted with dichloromethane (2x). The combined organic layer was washed with brine (3x) and then dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude was then purified by chromatography on silica gel twice (petroleum spirit/DCM [2/8, v/v]) to afford the desired compound **III-6** with a yield of 38% (149 mg).

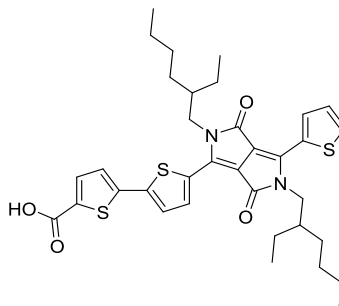
MW (g.mol⁻¹): 707.02

Chemical Formula: C₃₉H₅₀O₄N₂S₃

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.93 (dd, J= 3.8 Hz, J= 0.8 Hz, 1 ¹H), 8.90 (d, J= 4.0 Hz, 1 ¹H), 7.65 (d, J= 3.9 Hz, 1 ¹H), 7.63 (dd, J= 5.0 Hz, 0.9 Hz, 1 ¹H), 7.37 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 7.26 (dd, J= 4.9 Hz, J= 4.0 Hz,

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 161.6, 161.0, 141.7, 141.3, 140.5, 139.3, 136.4, 135.5, 135.3, 133.6, 130.7, 129.8, 129.4, 128.4, 125.8, 125.0, 108.6, 108.1, 82.2, 53.4, 45.9, 39.3, 39.1, 30.4, 30.2, 28.6, 28.4, 28.2, 23.7, 23.6, 23.1, 23.0, 14.1, 14.0, 10.5, 10.5.

Sensitizer S8

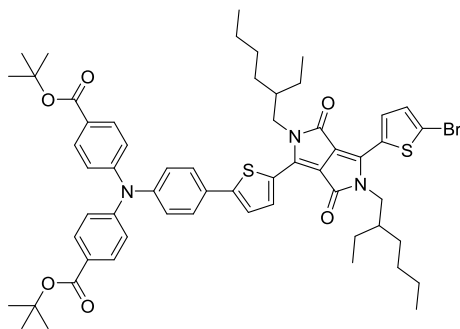


MW (g.mol⁻¹): 650.91

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃/TFA (9/1), 25 °C), δ (ppm): 8.71 (d, J = 3.4 Hz, 1 ¹H), 8.68 (d, J = 4.1 Hz, 1 ¹H), 7.85 (d, J = 3.9 Hz, 1 ¹H), 7.72 (d, J = 4.7 Hz, 1 ¹H), 7.45 (d, J = 4.1 Hz, 1 ¹H), 7.33 (d, J = 3.8 Hz, 1 ¹H), 7.29 (dd, J = 4.8 Hz, J = 4.1 Hz, 1 ¹H), 4.02 (m, 4 ¹H), 1.85 (m, 2 ¹H), 1.18-1.44 (m, 16 ¹H), 0.80-0.97 (m, 12 ¹H).

HRMS (ESI-) m/z: [M-H]⁻ calculated for C₃₅H₄₁O₄N₂S₃: 649.2228; found: 649.2224. Δ= 0.6 ppm.

Compound III-7



In a round bottom flask containing compound **III-4** (45 mg, 0.047 mmol, 1 eq) under argon in DCM (5 mL), was added dropwise over 30 min a solution of N-bromosuccinimide (9 mg, 0.049 mmol, 1.05 eq) in DCM (5 mL) at room temperature. The mixture was stirred 4 hours at room temperature and acetone was added (10 mL). The resulting solution was stirred for 10 min, diluted with water, and extracted with DCM (3x). The combined organic layer was washed with brine, dried on anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. Purification on a short column of silica gel (eluent: DCM/petroleum spirit [6/4] and precipitation in MeOH from DCM affords the desired compound **III-7** with a yield of 72% (35 mg) as a purple solid.

MW ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 1047.22

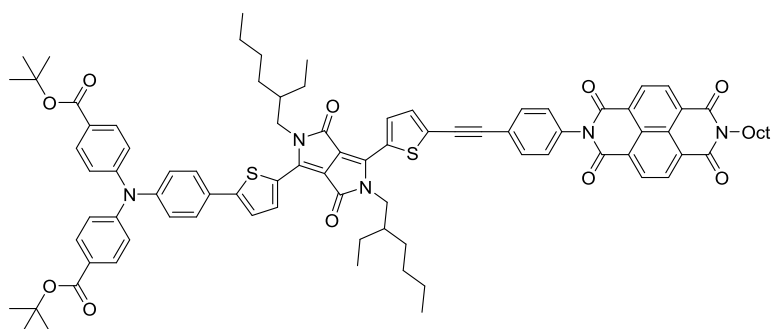
Chemical Formula: $\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{Br}$

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C), δ (ppm): 8.99 (d, J = 4.1 Hz, 1 ^1H), 8.62 (d, J = 4.2 Hz, 1 ^1H), 7.90 (d, J = 8.7 Hz, 4 ^1H), 7.59 (d, J = 8.7 Hz, 2 ^1H), 7.41 (d, J = 4.2 Hz, 1 ^1H), 7.21 (d, J = 4.2 Hz, 1 ^1H), 7.13 (m, 6 ^1H), 4.04 (m, 2 ^1H), 3.95 (m, 2 ^1H), 1.92 (m, 1 ^1H), 1.85 (m, 1 ^1H), 1.59 (s, 18 ^1H), 1.22-1.41 (m, 16 ^1H), 0.83-0.94 (m, 12 ^1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C), δ (ppm): 165.3, 161.7, 161.4, 150.2, 149.4, 147.0, 140.7, 138.3, 137.4, 134.9, 131.4, 131.0, 129.1, 128.4, 127.3, 126.9, 125.6, 124.3, 123.2, 118.4, 108.4, 107.8, 80.9, 46.0, 39.2, 39.1, 30.3, 30.2, 28.5, 28.3, 28.2, 23.7, 23.6, 23.1, 23.1, 14.1, 14.0, 10.6, 10.5.

HRMS (ESI+) m/z : $[\text{M}]^+$ calculated for $\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{Br}$: 1045.3733; found: 1045.3771. Δ = 3.6 ppm.

Compound III-8

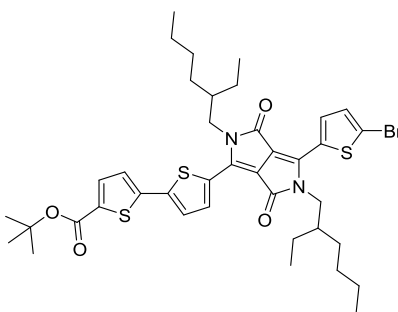


1 ¹H), 7.45 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 7.37 (d, J= 8.2 Hz, 2 ¹H), 7.22 (m, 6 ¹H), 4.23 (m, 2 ¹H), 4.06 (m, 4 ¹H), 1.90 (m, 2 ¹H), 1.77 (m, 2 ¹H), 1.21-1.48 (m, 26 ¹H), 0.82-0.95 (m, 15 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃/TFA [9/1], 25 °C), δ (ppm): 163.3, 163.1, 151.7, 150.7, 146.4, 142.4, 140.0, 138.1, 135.8, 134.7, 133.8, 133.4, 132.8, 132.3, 131.9, 131.5, 130.2, 130.1, 129.2, 128.9, 128.0, 127.8, 127.1, 126.8, 126.7, 126.4, 124.9, 123.6, 123.1, 108.9, 108.1, 97.0, 46.6, 46.5, 41.4, 39.1, 31.8, 30.3, 30.1, 29.2, 29.1, 28.5, 28.3, 28.0, 27.0, 23.7, 23.6, 23.0, 22.6, 14.0, 13.9, 10.5, 10.4.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₈₀H₇₇N₅O₁₀S₂: 1331.5106; found: 1331.5099. Δ=0.5 ppm.

Compound III-9



In a round bottom flask containing compound **III-6** (57 mg, 0.081 mmol, 1 eq) under argon in DCM (10 mL), was added dropwise over 1 h a solution of N-bromosuccinimide (17 mg, 0.095 mmol, 1.2 eq) in DCM (10 mL) at room temperature. The mixture was stirred 16 hours at room temperature and acetone was added (10 mL). The resulting solution was stirred for 10 min, diluted with water, and extracted with DCM (3x). The combined organic layer was washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. Purification on a short column of silica gel (eluent: DCM/petroleum spirit [6/4]) affords the desired compound **III-9** with a yield of 90% (57 mg) as a purple solid.

MW (g.mol⁻¹): 785.92

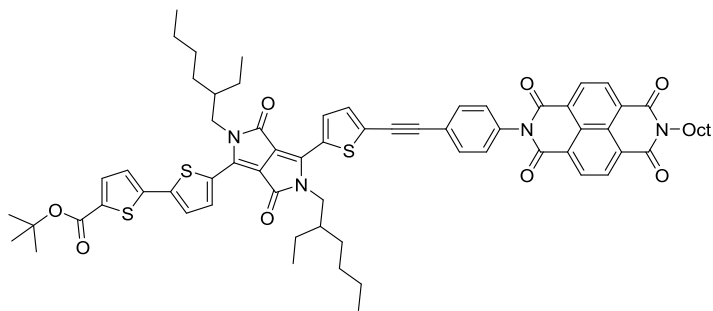
Chemical Formula: C₃₉H₄₉N₂O₄S₃Br

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.88 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 8.64 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 7.64 (d, J= 3.9 Hz, 1 ¹H), 7.34 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 7.22 (d, J= 4.0 Hz, 1 ¹H), 7.18 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 3.95 (m, 4 ¹H), 1.85 (m, 2 ¹H), 1.59 (s, 9 ¹H), 1.22-1.40 (m, 16 ¹H), 0.82-0.92 (m, 12 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 161.5, 161.3, 161, 141.7, 139.7, 139.0, 136.7, 135.4, 135.4, 133.6, 131.4, 131.2, 129.3, 125.9, 125.1, 118.9, 108.4, 108.2, 82.3, 46.0, 39.3, 39.1, 30.3, 30.2, 29.7, 28.5, 28.3, 28.2, 23.7, 23.6, 23.1, 23.1, 14.1, 14.0, 10.5.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M+Na]⁺ calculated for C₃₉H₄₉N₂O₄S₃BrNa: 807.1930; found: [M+Na]⁺ 807.1951. Δ=2.6 ppm.

Compound III-10



In a Schlenk tube, were introduced successively under air: DPP **III-9** (50 mg, 0.064 mmol, 1 eq), the building block **II-15** (61 mg, 0.13 mmol, 2.0 eq), copper iodide (1 mg, 0.0064 mmol, 0.1eq) and Pd(PPh₃)₄ (4 mg, 0.0032 mmol, 0.05 eq). The Schlenk tube was purged and filled with argon (5x) and an ultrasonic degassed mixture triethylamine (1mL)/toluene (4 mL) was injected via septum. The solution was stirred at 70 °C for 16 h. After cooling to room temperature, the crude was concentrated under reduced pressure and directly purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM and then DCM/MeOH [99/1]). 61 mg (yield of 81%) of the desired compound **III-10** were obtained as a dark blue solid.

MW (g.mol⁻¹): 1183.55

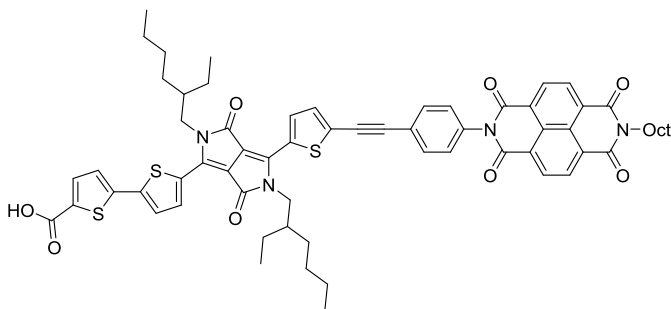
Chemical Formula: C₆₉H₇₄N₄O₈S₃

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.90 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 8.85 (d, J= 4.1 Hz, 1 ¹H), 8.71 (s, 4 ¹H), 7.72 (d, v8.4 Hz, 2 ¹H), 7.64 (d, J= 4.0 Hz, 1 ¹H), 7.32-7.40 (m, 4 ¹H), 7.23 (d, J= 3.9 Hz, 1 ¹H), 4.17 (m, 2 ¹H), 3.90-4.06 (m, 4 ¹H), 1.88 (m, 2H), 1.74 (m, 2 ¹H), 1.59 (s, 9 ¹H), 1.19-1.47 (m, 26 ¹H), 0.83-0.95 (m, 15 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 162.8, 162.6, 161.4, 161.3, 1601.0, 141.8, 141.6, 139.6, 139.1, 136.9, 135.5, 135.0, 133.6, 133.3, 132.6, 131.3, 130.9, 129.3, 128.9, 128.1, 127.0, 126.7, 126.4, 125.9, 125.1, 123.3, 108.8, 108.6, 96.8, 83.5, 82.3, 46.1, 46.0, 41.1, 39.3, 39.1, 31.8, 30.4, 30.1, 29.7, 29.3, 29.2, 28.6, 28.1, 27.1, 23.7, 23.6, 23.1, 23.1, 22.6, 14.1, 10.5, 10.5.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₉H₇₄N₄O₈S₃: 1182.4663; found: 1182.4607. Δ=4.7 ppm.

Sensitizer S10



In a round bottom flask containing compound **III-10** (36 mg, 0.030 mmol, 1 eq) under argon was added dichloromethane (10 mL) and then trifluoroacetic acid (1 mL) slowly. The resulting solution was

then stirred for 5 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure. The product **S10** was obtained as a dark blue powder with a yield of 99% (33 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1127.44

Chemical Formula: C₆₅H₆₆N₄O₈S₃

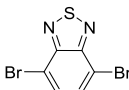
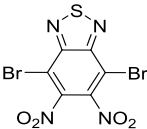
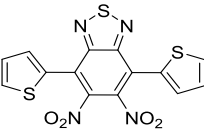
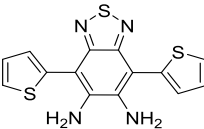
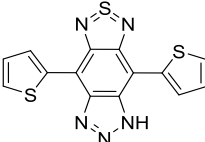
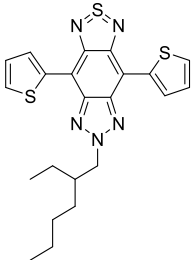
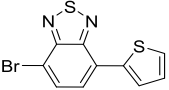
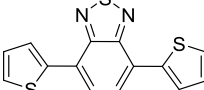
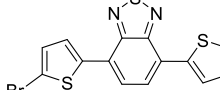
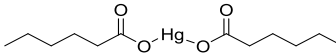
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃/MeOD [9/1], 25 °C), δ (ppm): 8.83 (d, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 8.79 (d, J= 4.1 Hz, 1 ¹H), 8.70 (s, 4 ¹H), 7.66 (m, 3 ¹H), 7.30 (m, 4 ¹H), 7.20 (m, 1 ¹H), 4.13 (m, 2 ¹H), 3.94 (m, 4 ¹H), 1.82 (m, 2 ¹H), 1.69 (m, 2 ¹H), 1.14-1.42 (m, 26 ¹H), 0.75-0.89 (m, 15 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃/MeOD [9/1], 25 °C), δ (ppm): 162.9, 162.7, 161.6, 142.1, 141.8, 139.9, 139.4, 136.6, 135.3, 134.3, 133.2, 132.5, 131.5, 131.0, 129.3, 128.8, 128.2, 127.0, 126.8, 126.4, 126.1, 125.4, 123.3, 108.9, 108.7, 46.0, 41.1, 39.2, 39.1, 31.7, 30.3, 30.1, 29.6, 29.2, 29.1, 28.5, 28.3, 28.0, 27.0, 23.6, 23.0, 22.6, 13.9, 10.4.

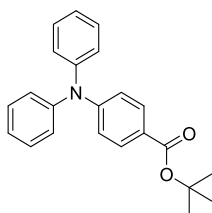
HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₅H₆₆N₄O₈S₃: 1126.4037; found: 1126.4045. Δ=0.7 ppm.

F. Synthesis: Chapter IV

The following compounds were prepared according to literature methods.

IV-1 ^[174]	IV-2 ^[174]	IV-3 ^[169]	IV-4 ^[169]	IV-5 ^[169]
				
IV-6 ^[251]	IV-12 ^[252]	IV-14 ^[253]	IV-15 ^[254]	Mercury caproate ^[179,180]
				

Compound: tert-butyl 4-(diphenylamino)benzoate



In a sealed tube, tert-butyl 4-bromobenzoate (500 mg, 1.94 mmol, 1.5 eq), diphenylamine (220 mg, 1.30 mmol, 1 eq) and ^tBuOK (292 mg, 2.60 mmol, 2 eq) were dissolved in dry toluene (2 mL). The mixture was degassed carefully by ultrasonic degassing with argon. Pd(dba)₂ (15 mg, 0.026 mmol, 0.02 eq), and XPhos (25 mg, 0.052 mmol, 0.04 eq) were then added quickly and the solution was degassed carefully by ultrasonic degassing with argon once again. The mixture was stirred at 80 °C under argon during 16 h. After completion of the reaction, the solution was diluted with water and extracted with dichloromethane (2x). The combined organic layer was washed with brine (3x) and then dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. After chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane), the desired product was obtained as a white powder (445 mg, yield of 99%).

MW (g.mol⁻¹): 345.44

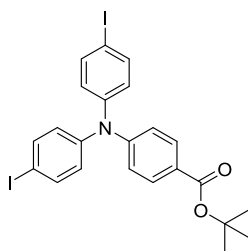
Chemical Formula: C₂₃H₂₃NO₂

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.82 (d, J= 8.9 Hz, 2 ¹H), 7.26-7.32 (m, 4 ¹H), 7.07-7.16 (m, 6 ¹H), 6.99 (d, J= 8.9 Hz, 2 ¹H), 1.57 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.6, 151.6, 146.9, 130.7, 129.5, 125.6, 124.4, 124.2, 120.4, 80.4, 28.3.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₂₃H₂₃NO₂: 345.1723; found: 345.1710. Δ=3.8 ppm.

Compound: tert-butyl 4-(bis(4-iodophenyl)amino)benzoate



In a round bottom flask (50 mL) under argon, was introduced zinc acetate (790 mg, 4.3 mmol, 4 eq) and a solution of iodine monochloride (1.05 g, 6.5 mmol, 6 eq) in dry dioxane (5 mL). The solution was stirred 15 min at room temperature. A solution of tert-butyl 4-(diphenylamino)benzoate (372 mg, 1.1 mmol, 1 eq) in dry dioxane (5 mL) was injected via septum. The solution was stirred for 3 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the mixture was diluted with a 1 M aqueous solution of Na₂S₂O₃ and stirred 10 min, then diluted with dichloromethane and washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The desired product was obtained with a yield of 95% (613 mg).

MW (g.mol⁻¹): 597.23

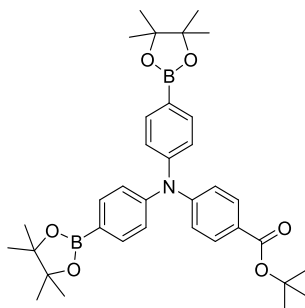
Chemical Formula: C₂₃H₂₁NO₂I₂

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.84 (d, J= 8.9 Hz, 2 ¹H), 7.57 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 7.00 (d, J= 8.9 Hz, 2 ¹H), 6.85 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 1.57 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.3, 150.4, 146.3, 138.6, 130.9, 126.9, 125.9, 121.7, 87.6, 80.7, 28.3.

HRMS (TOF MS ES⁺) m/z: [M]⁺ calculated for C₂₃H₂₁NO₂I₂: 596.9662; found: 596.9678. Δ=2.7 ppm.

Compound A



In a Schlenk tube, were introduced: tert-butyl 4-(bis(4-iodophenyl)amino)benzoate (400 mg, 0.67 mmol, 1 eq), bispinocolatodiboran (374 mg, 1.5 mmol, 2.2 eq), KOAc (329 mg, 3.4 mmol, 5 eq), and Pd(dppf)Cl₂ (29 mg, 0.040 mmol, 0.06 eq). The tube was purged from air and filled with argon (5x). Degassed and distilled DMF (5 mL) was injected. The mixture was stirred at 80 °C under argon during 16 h. After completion of the reaction, the solution was diluted with water and extracted with dichloromethane (2x). The combined organic layer was washed with brine (3x) and then dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. After chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [8/2, v/v], pure DCM and then DCM/MeOH [95/5, v/v]), the desired product was obtained as an off-white powder (239 mg, yield of 60%).

MW (g.mol⁻¹): 597.37

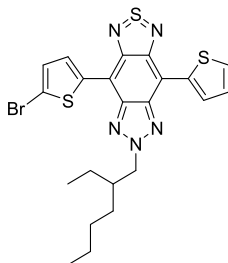
Chemical Formula: C₃₅H₄₅NO₆B₂

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.85 (d, J = 8.7 Hz, 2 ¹H), 7.71 (d, J = 8.4 Hz, 4 ¹H), 7.07 (m, 6 ¹H), 1.58 (s, 9 ¹H), 1.34 (s, 24 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.5, 150.9, 149.4, 136.1, 130.7, 125.8, 124.0, 122.5, 83.8, 80.6, 28.3, 25.0.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₃₅H₄₆NO₆B₂: 596.3578; found: 596.3581. Δ=0.5 ppm.

Compound IV-7



In a round bottom flask, was introduced the compound **IV-6** (500 mg, 1.1 mmol, 1 eq) under argon. Dry dichloromethane was injected via septum (50 mL) and N-bromosuccinimide was added quickly (157 mg, 0.883 mmol, 0.8 eq). The solution was stirred at room temperature for 20 h. Acetone was then added to the solution which was stirred for 15 min. After adding water, the mixture was extracted with

dichloromethane (2x) and the resulting organic layer was washed with brine (2x), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [8/2, v/v]) to give **IV-7** (325 mg, yield of 56%) as a dark blue solid.

MW (g.mol⁻¹): 532.5370

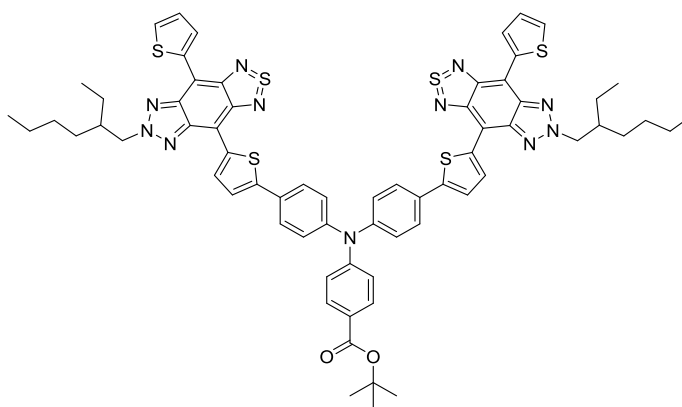
Chemical Formula: C₂₂H₂₂BrN₅S₃

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.67 (dd, J = 3.8 Hz, J = 0.9 Hz, 1 ¹H), 8.32 (d, J = 4.1 Hz, 1 ¹H), 7.58 (dd, J = 5.1 Hz, J = 0.9 Hz, 1 ¹H), 7.24 (dd, J = 4.0 Hz, J = 5.1 Hz, 1 ¹H), 7.13 (d, J = 4.2 Hz, 1 ¹H), 4.71 (d, J = 6.6 Hz, 2 ¹H), 2.28 (m, 1 ¹H), 1.27-1.47 (m, 8 ¹H), 1.01 (t, J = 7.3 Hz, 3 ¹H), 0.93 (t, J = 7.0 Hz, 3 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 149.3, 149.2, 142.2, 141.9, 138.7, 137.0, 131.1, 130.7, 130.3, 129.5, 126.6, 117.2, 112.1, 110.3, 60.8, 40.6, 30.7, 28.5, 24.1, 23.0, 14.1, 10.6.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₂₂H₂₂BrN₅S₃: 531.0215; found: 531.0224. Δ=1.7 ppm.

Compound IV-8



In a sealed tube were introduced: BTzDT **IV-7** (50 mg, 0.094 mmol, 2.2 eq), triphenylamine **A** (26 mg, 0.043 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (30 mg, 0.214 mmol, 5 eq). Dry tetrahydrofuran (2.0 mL) and water (0.5 mL) were introduced in the tube and the mixture was degassed by bubbling sonication. The tube was backfilled with argon and Pd(PPh₃)₄ (5.0 mg, 0.0043 mmol, 0.1 eq) was added quickly and the resulting mixture was stirred at 80 °C during 18 h. After cooling to room temperature, dichloromethane was added and the organic layer was washed with brine (2x), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. Purification by chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [4/6, v/v] to [6/4, v/v]) affords the desired product **IV-8** with a yield of 94% (50 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1248.69

Chemical Formula: C₆₇H₆₅N₁₁O₂S₆

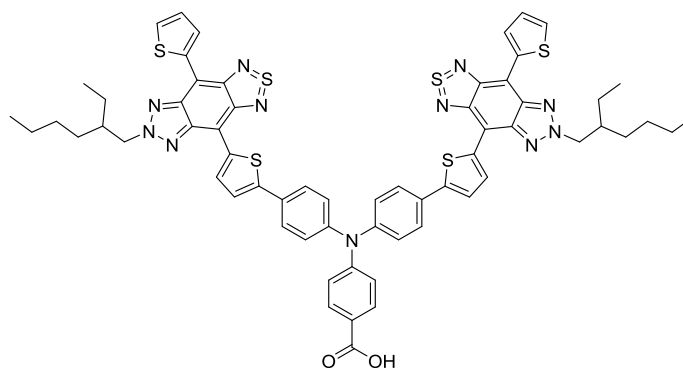
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.73 (dd, J = 3.9 Hz, J = 0.9 Hz, 2 ¹H), 8.67 (d, J = 4.1 Hz, 2 ¹H), 7.93 (d, J = 8.8 Hz, 2 ¹H), 7.70 (d, J = 8.7 Hz, 4 ¹H), 7.57 (dd, J = 5.1 Hz, J = 0.9 Hz, 2 ¹H), 7.39 (d, J = 4.1 Hz, 2 ¹H), 7.25

(dd, $J = 3.9$ Hz, $J = 5.1$ Hz, 2 ^1H), 7.16-7.23 (m, 6 ^1H), 4.80 (d, $J = 6.5$ Hz, 4 ^1H), 2.34 (m, 2 ^1H), 1.61 (s, 9 ^1H), 1.24-1.51 (m, 16 ^1H), 1.04 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 ^1H), 0.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 ^1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$), δ (ppm): 165.5, 150.8, 149.8, 147.1, 146.1, 142.6, 142.4, 137.3, 136.6, 132.4, 130.9, 130.8, 130.3, 129.1, 127.6, 126.9, 125.5, 125.4, 123.6, 121.8, 111.8, 111.5, 80.7, 60.8, 40.6, 30.7, 28.5, 28.3, 24.1, 23.0, 14.1, 10.7.

HRMS (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}]^+$ calculated for $\text{C}_{67}\text{H}_{65}\text{N}_{11}\text{O}_2\text{S}_6$: 1247.3642 ; found: 1247.3609. $\Delta = 2.6$ ppm.

Sensitizer S11



In a round bottom flask containing compound **IV-8** (50 mg, 0.040 mmol, 1 eq) under argon was added dichloromethane (4 mL) and then trifluoroacetic acid (1 mL) slowly. The resulting solution was then stirred for 3 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure. The desired product **S11** was obtained as a dark turquoise powder with a yield of 99% (47 mg).

MW ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 1192.58

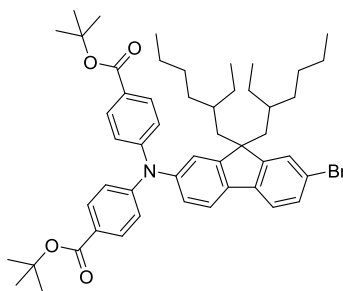
Chemical Formula: $\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{N}_{11}\text{O}_2\text{S}_6$

^1H NMR (400 MHz, THF-d_8 , 25 $^\circ\text{C}$), δ (ppm): 8.88 (dd, $J = 3.8$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 2 ^1H), 8.85 (d, $J = 4.1$ Hz, 2 ^1H), 7.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 ^1H), 7.80 (d, $J = 8.7$ Hz, 4 ^1H), 7.67 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 2 ^1H), 7.54 (d, $J = 4.1$ Hz, 2 ^1H), 7.23-7.28 (m, 6 ^1H), 7.19 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 ^1H), 4.95 (d, $J = 6.6$ Hz, 4 ^1H), 2.38 (m, 2 ^1H), 1.27-1.57 (m, 16 ^1H), 1.05 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 ^1H), 0.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 ^1H).

^{13}C NMR (100 MHz, THF-d_8 , 25 $^\circ\text{C}$), δ (ppm): 166.2, 151.0, 149.9, 149.7, 147.2, 146.3, 142.6, 142.4, 137.3, 136.7, 132.3, 131.0, 130.8, 130.5, 129.3, 127.1, 126.7, 125.4, 124.5, 123.5, 121.5, 111.7, 111.6, 60.6, 40.8, 30.7, 28.5, 24.9, 22.9, 13.4, 10.0.

HRMS (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}]^+$ calculated for $\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{N}_{11}\text{O}_2\text{S}_6$: 1191.3016; found: 1191.2963. $\Delta = 4.4$ ppm.

Compound IV-9



Compound **II-10** (670 mg, 0.18 mmol, 1 eq) and 2,7-dibromo-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene (2.0 g, 3.7 mmol, 2 eq) were dissolved in 20 mL of dry toluene. The solution was degassed and potassium tertbutoxide (310 mg, 2.7 mmol, 1.5 eq), Pd(dba)₂ (40 mg, 0.073 mmol, 0.04 eq), XPhos (70 mg, 0.15 mmol, 0.04 eq) were added. The resulting suspension was degassed and stirred for 20 hours at 100 °C. After completion of the reaction monitored by TLC, the mixture was diluted with dichloromethane and water. The mixture was extracted with dichloromethane (3x) and the organic layer was washed with brine (2x), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: dichloromethane / petrol spirit [3/2, v/v]) to give compound **IV-9** (0.49 g, yield of 32%) as a light yellow oil.

MW (g.mol⁻¹): 837.00

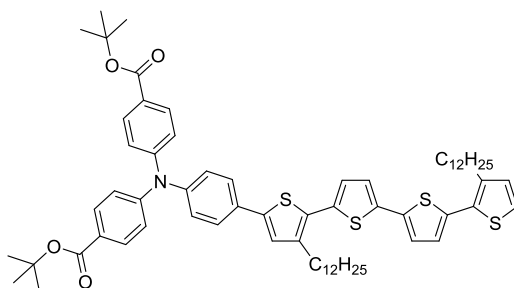
Chemical Formula: C₅₁H₆₆BrNO₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.85 (d, J = 8.8 Hz, 4 ¹H), 7.62-7.49 (m, 4 ¹H), 7.11-7.03 (m, 6 ¹H), 1.97-1.73 (m, 4 ¹H), 1.58 (s, 18 ¹H), 1.03-0.40 (m, 30 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.4, 152.8, 152.1, 150.7, 145.3, 139.5, 130.7, 130.1, 127.2, 126.1, 125.8, 122.3, 122.2, 122.1, 120.9, 120.8, 120.4, 80.7, 55.3, 44.4, 34.7, 33.4, 28.6, 28.2, 27.3, 26.4, 23.9, 22.9, 22.7, 20.8, 17.5, 14.1, 10.6, 9.9.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₅₁H₆₆BrNO₄: 835.4170; found: 835.4141. Δ = 3.5 ppm.

Compound IV-10



In a tube flask were introduced 3,3'''-didodecyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthiophene (0.91 g, 1.4 mmol, 2 eq), triphenylamine **II-5** (0.39 g, 6.8 mmol, 1 eq), potassium carbonate (0.31 g, 2.2 mmol, 3.3 eq), pivalic acid (23 mg, 0.23 mmol, 0.33 eq) and palladium precatalyst **A** (cf chapter III) [2'-Pd(PCy₃)Cl-2-

aminobiphenyl] (45 mg, 0.075 mmol, 0.11 eq). The reaction flask was put under argon atmosphere and freshly distilled and degassed dimethylacetamide (8.0 mL) was injected via septum. The reaction mixture was stirred at 130 °C during 16 h. After completion of the reaction, the mixture was cooled down to room temperature. The solution was diluted with water and extracted with dichloromethane (2x). The combined organic layer was washed with brine (3x) and then dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude was then purified by chromatography on silica gel twice (petroleum spirit/dichloromethane [50/50, v/v]->[0/100, v/v]) to afford the desired compound **IV-10** with a yield of 66% (0.51 g).

MW (g.mol⁻¹): 1110.69

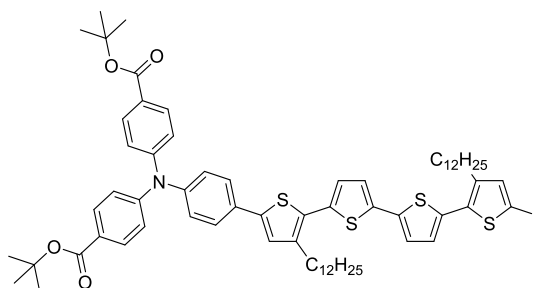
Chemical Formula: C₆₈H₈₇NO₄S₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.89 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 7.53 (d, J= 8.7 Hz, 2 ¹H), 7.18 (d, J= 5.2 Hz, 1 ¹H), 7.08-7.15 (m, 9 ¹H), 7.06 (d, J= 3.8 Hz, 1 ¹H), 7.03 (d, J= 3.8 Hz, 1 ¹H), 6.93 (d, J= 5.2 Hz, 1 ¹H), 2.79 (m, 4 ¹H), 1.67 (m, 4 ¹H), 1.59 (s, 18 ¹H), 1.17-1.46 (m, 36 ¹H), 0.87 (t, J= 6.9 Hz, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.4, 150.5, 145.6, 141.1, 140.8, 139.9, 136.8, 136.7, 135.4, 135.2, 130.9, 130.6, 130.3, 130.1, 129.9, 126.7, 126.5, 126.4, 126.3, 126.1, 123.9, 122.8, 80.8, 32.0, 30.7, 30.6, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.3, 22.7, 14.2.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₈H₈₇NO₄S₄: 1109.5512; found: 1109.5564. Δ= 4.7 ppm.

Compound IV-11



In a round bottom flask equipped with an addition funnel and containing compound **IV-10** (208 mg, 0.187 mmol, 1 eq) and mercuric caproate (85 mg, 0.197 mmol, 1.05 eq) under argon atmosphere was added a mixture chloroform/acetic acid [95/5, v/v] (20mL). The solution was stirred 2 h at room temperature. The solution was then cooled to 0 °C in an ice bath and a solution of iodine (50.0 mg, 0.197 mmol, 1.05 eq) and chloroform (10 mL) was added dropwise over 2 h. After 30 min of stirring, dichloromethane was added and the solution was washed with a 10% aqueous solution of sodium hydrogenocarbonate (2x), a saturated aqueous solution of sodium sulfite (2x), and water (2x). The organic layer was then dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The product was obtained as a yellow solid without further purification (233 mg, yield of 99%).

MW (g.mol⁻¹): 1236.58

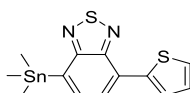
Chemical Formula: C₆₈H₈₆INO₄S₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 7.89 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 7.52 (d, J= 8.67 Hz, 2 ¹H), 7.07-7.14 (m, 10 ¹H), 7.06 (d, J= 3.8 Hz, 1 ¹H), 6.97 (d, J= 3.8 Hz, 1 ¹H), 2.76 (m, 4 ¹H), 1.69 (m, 4 ¹H), 1.59 (s, 18 ¹H), 1.17-1.46 (m, 36 ¹H), 0.87 (t, J= 6.9 Hz, 6 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.3, 150.4, 145.6, 141.7, 141.2, 140.9, 139.8, 137.3, 136.4, 136.3, 135.5, 133.8, 130.9, 130.5, 129.8, 127.0, 126.7, 126.4, 126.3, 126.1, 124.1, 123.8, 122.7, 80.8, 71.8, 31.9, 30.6, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.4, 28.9, 28.3, 22.7, 14.2.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₈H₈₆INO₄S₄: 1235.4479; found: 1235.4426. Δ= 4.3 ppm.

Compound IV-13



Compound **IV-12** (804 mg, 2.70 mmol, 1 eq) and hexamethylditin (2.65 g, 8.1 mmol, 3 eq) were dissolved in 25 mL of dry DME. The solution was degassed and the catalyst Pd(PPh₃)₄ (156 mg, 0.13 mmol, 0.05 eq) was added. The resulting mixture was stirred for 48 hours at 90 °C. After completion of the reaction, the solvent was removed by rotary evaporation. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit) to give **IV-13** (670 mg, yield of 66%) as a yellow solid.

MW (g.mol⁻¹): 381.10

Chemical Formula: C₁₃H₁₄N₂S₂Sn

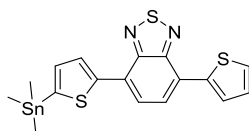
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.08 (dd, J= 1.1 Hz, J=3.7 Hz, 1 ¹H), 7.77 (d, J= 6.8 Hz, 1 ¹H), 7.72 (d, J= 6.8 Hz, 1 ¹H), 7.43 (dd, J= 5.1 Hz, J= 1.1 Hz, 1 ¹H), 7.20 (dd, J= 3.6 Hz, J= 1.1 Hz, 1 ¹H), 0.46 (s, J_{Sn-H}= 27.4 Hz, J_{Sn-H}= 28.6 Hz, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 161.0, 151.4, 139.7, 137.5, 137.3, 136.9, 127.9, 127.6, 127.2, 126.5, -7.1, -7.2, -8.9, -10.7, -10.7.

¹¹⁹Sn NMR (150 MHz, C₆D₆, 25 °C), δ (ppm): -28.3.

HRMS (ESI+) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₁₃H₁₅N₂S₂Sn: 378.9689; found: 378.9689. Δ=0.0 ppm.

Compound IV-16



In a sealed tube were introduced compound **IV-15** (250 mg, 0.66 mmol, 1 eq) and Pd(PPh₃)₄ (38 mg, 0.033 mmol, 0.05 eq) under argon. Degassed toluene (10 mL) was injected via septum. Hexamethylditin (0.41 mL, 2.0 mmol, 3 eq) was then injected and the mixture was stirred at 100 °C for 6 h. The cooled solution was concentrated under reduced pressure and the crude product was purified by column

chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/triethylamine [90/10, v/v]). The desired compound **IV-16** was obtained as an orange solid with a yield of 86% (264 mg).

MW (g.mol⁻¹): 463.22

Chemical Formula: C₁₇H₁₆N₂S₃Sn

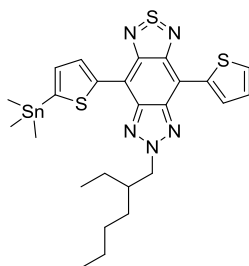
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.18 (d, J= 3.5 Hz, 1 ¹H), 8.10 (dd, J= 3.7 Hz, J= 1.1 Hz, 1 ¹H), 7.84 (s, 2 ¹H), 7.44 (dd, J= 5.1 Hz, J_{H-H}= 1.1 Hz, 1 ¹H), 7.30 (d, J= 3.5 Hz, 1 ¹H), 7.20 (dd, J= 3.7 Hz, J= 5.1 Hz, 1 ¹H), 0.45 (s, J_{Sn-H}= 27.6 Hz, J_{Sn-H}= 28.9 Hz, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 152.6, 145.0, 140.4, 139.5, 136.1, 128.5, 128.0, 127.4, 126.7, 126.1, 125.9, 125.7, -5.6, -5.7, -8.1, -10.5, -10.6.

¹¹⁹Sn NMR (150 MHz, C₆D₆, 25 °C), δ (ppm): -25.3.

HRMS (ESI+) m/z: [M+Na]⁺ calculated for C₁₇H₁₆N₂S₃SnNa: 486.9390; found: [M+Na]⁺ 486.9390. Δ=0.7 ppm.

Compound IV-17



In a sealed tube were introduced compound **IV-7** (102 mg, 0.19 mmol, 1 eq) and Pd(PPh₃)₄ (11 mg, 0.0096 mmol, 0.05 eq) under argon. Degassed toluene (10 mL) was injected via septum. Hexamethylditin (0.12 mL, 0.57 mmol, 3 eq) was then injected and the mixture was stirred at 100 °C for 6 h. The cooled solution was concentrated under reduced pressure and the crude product was purified by a short column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/triethylamine [90/10, v/v]). The desired compound **IV-17** was obtained as a blue solid with a yield of 99% (118 mg).

MW (g.mol⁻¹): 616.45

Chemical Formula: C₂₅H₃₁N₅S₃Sn

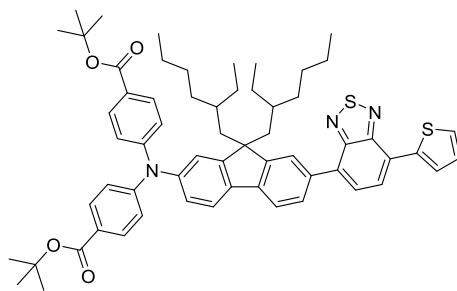
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C), δ (ppm): 9.35 (d, J= 3.6 Hz, 1 ¹H), 9.15 (dd, J= 3.8 Hz, J= 1.1 Hz, 1 ¹H), 7.48 (d, J= 3.6 Hz, ¹¹⁹SnJ= 13.6 Hz, ¹¹⁷SnJ= 13.1 Hz, 1 ¹H), 7.28 (dd, J= 5.1 Hz, J= 1.1 Hz, 1 ¹H), 7.14 (dd, J= 5.1 Hz, J= 3.8 Hz, 1 ¹H), 4.48 (d, J= 6.6 Hz, 2 ¹H), 2.14 (m, 1 ¹H), 1.17-1.32 (m, 8 ¹H), 0.83-0.91 (m, 6 ¹H), 0.35 (s, ¹¹⁹SnJ= 28.7 Hz, ¹¹⁷SnJ= 27.5 Hz, 9 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C), δ (ppm): 150.3, 150.3, 143.7, 143.1, 143.0, 142.8, 135.9, 132.2, 131.1, 129.3, 112.5, 112.2, 60.5, 40.7, 30.8, 30.1, 24.2, 23.1, 14.1, 10.6, -8.6 (¹¹⁹SnJ=185 Hz, ¹¹⁷SnJ=177 Hz).

¹¹⁹Sn NMR (150 MHz, C₆D₆, 25 °C), δ (ppm): -28.43.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₂₅H₃₁N₅S₃Sn: 613.0754; found: 613.0745. Δ=1.5 ppm.

Compound IV-18



In a Schlenk tube under argon were introduced: compound **IV-9** (50 mg, 0.060 mmol, 1 eq), compound **IV-13** (34 mg, 0.090 mmol, 1.5 eq), cesium fluoride (18 mg, 0.12 mmol, 2 eq), copper iodide (1 mg, 0.0048 mmol, 0.08 eq) and PdCl₂ (0.4 mg, 0.0023 mmol, 0.04 eq). A solution of P(tBu)₃ (2.0 mg, 0.010 mmol, 0.16 eq) in freshly distilled and degassed DMF (2 mL) was injected via septum. The resulting mixture was stirred at 50 °C for 18 h. After cooling to room temperature the solution was diluted with dichloromethane and water. The mixture was extracted with dichloromethane (2x). The combined organic layer was washed with brine (2x), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was then purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [9/1, v/v] to [3/7, v/v]). 31 mg of the desired compound **IV-18** were obtained as a yellow-orange solid (yield of 53%).

MW (g.mol⁻¹): 974.38

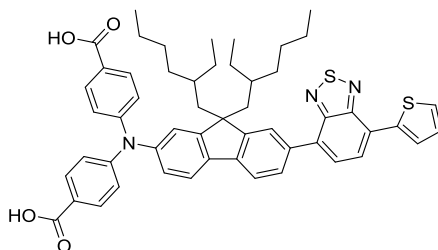
Chemical Formula: C₆₁H₇₁N₃O₄S₂

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.07 (m, 1 ¹H), 7.91 (m, 3 ¹H), 7.80 (d, J= 8.6 Hz, 4 ¹H), 7.73 (d, J= 7.8 Hz, 1 ¹H), 7.69 (d, J= 7.6 Hz, 1 ¹H), 7.64 (dt, J= 1.6 Hz, J= 8.1 Hz, 1 ¹H), 7.40 (d, J= 5.0 Hz, 1 ¹H), 7.16 (dd, J= 3.7 Hz, J= 5.1 Hz, 1 ¹H), 7.10 (d, J= 1.6 Hz, 1 ¹H), 7.03 (m, 5 ¹H), 2.00 (m, 2 ¹H), 1.82 (m, 2 ¹H), 1.51 (s, 18 ¹H), 0.71-1.03 (m, 18 ¹H), 0.67 (t, J= 7.2 Hz, 3 ¹H), 0.44-0.56 (m, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.4, 154.1, 153.0, 150.8, 145.1, 140.9, 139.6, 133.4, 128.3, 127.9, 127.6, 127.4, 126.6, 126.2, 126.1, 125.9, 125.8, 124.8, 122.4, 122.1, 121.1, 119.5, 80.7, 55.3, 44.8, 44.7, 34.7, 33.4, 28.6, 28.2, 27.3, 26.4, 23.9, 22.9, 22.7, 20.8, 17.5, 14.1, 10.6.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₁H₇₁N₃O₄S₂: 973.4881; found: 973.4915. Δ= 3.5ppm.

Sensitizer S12



In a round bottom flask containing **IV-18** (31 mg, 0.032 mmol, 1 eq) under argon was added dichloromethane (6 mL) and then trifluoroacetic acid (2 mL) slowly. The resulting solution was then stirred for 4 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure. The product was obtained as a yellow-orange powder with a yield of 99% (29 mg).

MW (g.mol⁻¹): 862.16

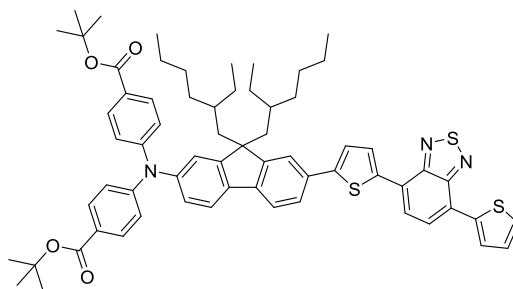
Chemical Formula: C₅₃H₅₅N₃O₄S₂

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*8, 25 °C), δ (ppm): 8.27 (m, 2 ¹H), 8.11 (m, 2 ¹H), 7.85-8.00 (m, 7 ¹H), 7.60 (d, J= 4.9 Hz, 1 ¹H), 7.36 (m, 1 ¹H), 7.15-7.26 (m, 6 ¹H), 2.18 (m, 2 ¹H), 2.02 (m, 2 ¹H), 1.09 (m, 2 ¹H), 0.85-1.04 (m, 16 ¹H), 0.79 (t, J= 7.1 Hz, 3 ¹H), 0.58-0.66 (m, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, THF-*d*8, 25 °C), δ (ppm): 166.2, 154.0, 153.1, 152.3, 151.0, 150.7, 145.4, 141.0, 139.3, 138.6, 135.5, 132.9, 130.9, 128.3, 127.7, 127.6, 127.4, 126.8, 126.1, 125.5, 125.0, 122.8, 122.1, 121.2, 119.4, 55.3, 44.6, 44.4, 34.7, 34.2, 33.6, 33.5, 29.7, 28.8, 28.1, 27.3, 26.4, 26.4, 22.9, 22.6, 13.6, 10.1, 9.4, 9.4.

HRMS (ESI+) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₅₃H₅₆N₃O₄S₂: 862.3712; found: 862.3737. Δ=2.9ppm.

Compound IV-19



In a sealed tube under argon were introduced: compound **IV-9** (150 mg, 0.180 mmol, 1 eq), compound **IV-16** (180 mg, 0.390 mmol, 2.2 eq) in toluene (10 mL). The solution was degassed carefully and Pd(PPh₃)₄ (21 mg, 0.018 mmol, 0.1 eq) was added quickly. The resulting mixture was stirred at 110 °C for 24 h. After cooling to room temperature the solution was concentrated under reduced pressure. The crude product was then purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [6/4, v/v] to [4/6, v/v]). 130 mg of the desired compound **IV-19** were obtained as a red solid (yield of 69%).

MW (g.mol⁻¹): 1056.50

Chemical Formula: C₆₅H₇₃N₃O₄S₃

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.13 (m, 2 ¹H), 7.88 (m, 6 ¹H), 7.67 (m, 4 ¹H), 7.44 (m, 2 ¹H), 7.20 (m, 1 ¹H), 7.17 (m, 1 ¹H), 7.10 (m, 5 ¹H), 2.07 (m, 2 ¹H), 1.89 (m, 2 ¹H), 1.60 (s, 18 ¹H), 1.05 (m, 2 ¹H), 0.79-1.01 (m, 16 ¹H), 0.76 (m, 3 ¹H), 0.69 (m, 3 ¹H), 0.58 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.4, 152.8, 152.7, 152.6, 151.5, 150.8, 146.4, 145.1, 140.6, 139.4, 138.3, 138.3, 132.4, 130.8, 128.8, 128.0, 127.5, 126.8, 126.0, 126.0, 125.8, 125.2, 125.1, 123.8, 122.3,

HRMS (ESI+) m/z: $[M]^+$ calculated for $C_{65}H_{73}N_3O_4S_3$: 1055.4758; found: 1055.4741. Δ = 1.6ppm.

CCCC(C)(C)CCCC1(C)C2=C(C3=C(C4=CC=C(C=C4)C(=O)O)N(C5=CC=C(C=C5)C(=O)O)C6=CC=CC=C6C7=C(C8=CC=CC=C8C=C9C=CC(=C9)SC9=CC=C(C=C9)N=C10N=CN=C10SC10=CC=C(C=C10)S11=CC=CC=C11)C=C(C=C2)C3

MW (g.mol⁻¹): 944.28

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃/MeOD [4/1], 25 °C), δ (ppm): 8.02 (m, 2 ¹H), 7.85 (d, J= 8.3 Hz, 4 ¹H), 7.77 (s, 2 ¹H), 7.59 (m, 4 ¹H), 7.35 (m, 2 ¹H), 6.98-7.13 (m, 7 ¹H), 1.97 (m, 2 ¹H), 1.80 (m, 2 ¹H), 0.68-0.99 (m, 18 ¹H), 0.66 (m, 3 ¹H), 0.56 (m, 3 ¹H), 0.46 (m, 6 ¹H).

HRMS (ESI+) m/z: [M]⁺ calculated for C₅₇H₅₇N₃O₄S₃: 943.3506; found: 943.3494. Δ=1.3 ppm.

CC(C)(C)OC(=O)c1ccc(cc1)N(c2ccc3c(c2)c4ccc(cc34)C5(C)CC(C)CC(C)CC5)c6ccc7c(c3)sc(cc76)C8=CC=C(C=C8)C9=C(C=C7)N=Nc10c(c9)sc(cc10)C12=CC=CC=C12

259

$\text{Pd(PPh}_3)_4$ (4 mg, 0.0036 mmol, 0.10 eq) was added quickly. The resulting mixture was stirred at 110 °C for 24 h. After cooling to room temperature the solution was concentrated under reduced pressure. The crude product was then purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [5/5, v/v]). 22 mg of the desired compound **IV-20** were obtained as a blue green solid (yield of 51%).

MW (g.mol⁻¹): 1209.73

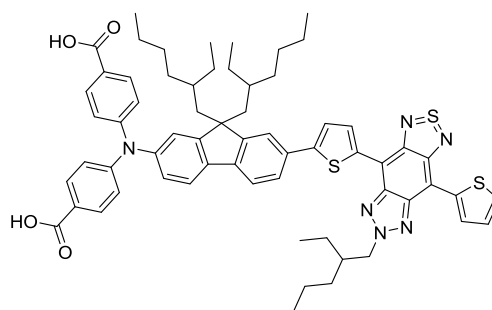
Chemical Formula: C₇₃H₈₈N₆O₄S₃

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.88 (m, 2 ¹H), 7.88 (d, J = 8.9 Hz, 4 ¹H), 7.78 (m, 2 ¹H), 7.65-7.72 (m, 2 ¹H), 7.63 (dd, J = 5.1 Hz, J = 0.9 Hz, 1 ¹H), 7.56 (m, 1 ¹H), 7.32 (dd, J = 5.1 Hz, J = 4.0 Hz, 1 ¹H), 7.16 (m, 1 ¹H), 7.07-7.13 (m, 5 ¹H), 4.91 (d, J = 6.6 Hz, 2 ¹H), 2.40 (m, 1 ¹H), 2.08 (m, 2 ¹H), 1.90 (m, 2 ¹H), 1.60 (s, 18 ¹H), 1.48 (m, 6 ¹H), 1.36 (m, 2 ¹H), 1.07 (t, J = 7.4 Hz, 3 ¹H), 0.93 (t, J = 7.2 Hz, 3 ¹H), 0.78-0.98 (m, 18 ¹H), 0.76 (m, 3 ¹H), 0.68 (m, 3 ¹H), 0.58 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.4, 152.9, 151.5, 150.8, 150.1, 150.0, 148.9, 145.1, 145.0, 142.9, 142.7, 140.6, 138.4, 138.3, 137.4, 136.7, 132.8, 132.6, 130.9, 130.8, 129.2, 127.7, 126.0, 125.8, 125.2, 123.9, 122.6, 122.4, 122.3, 121.5, 121.3, 120.9, 119.9, 112.2, 111.7, 80.7, 61.0, 55.3, 55.3, 53.4, 44.8, 44.6, 40.7, 34.8, 34.8, 34.3, 33.6, 33.6, 30.8, 29.7, 28.8, 28.6, 28.3, 28.2, 27.5, 26.5, 26.5, 24.2, 22.9, 22.8, 14.2, 14.1, 10.7, 10.7, 10.0.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₇₃H₈₈N₆O₄S₃: 1208.6024; found: 1208.6039. Δ = 1.2 ppm.

Sensitizer S14



In a round bottom flask containing **IV-19** (21 mg, 0.017 mmol, 1 eq) under argon was added dichloromethane (5 mL) and then trifluoroacetic acid (1 mL) slowly. The resulting solution was then stirred for 4 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure. The product **S14** was obtained as a blue green solid with a yield of 99% (19 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1097.51

Chemical Formula: C₆₅H₇₂N₆O₄S₃

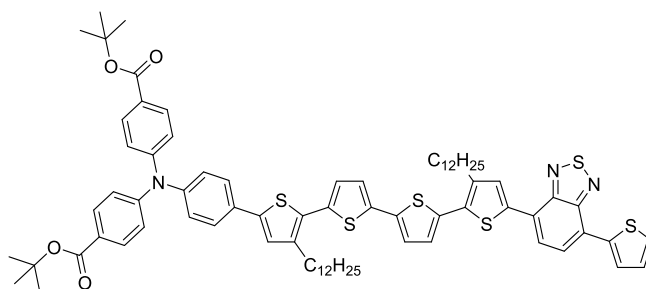
¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 25 °C), δ (ppm): 8.93 (m, 2 ¹H), 7.92 (m, 5 ¹H), 7.82 (m, 3 ¹H), 7.69 (dd, J = 1.0 Hz, J = 5.1 Hz, 1 ¹H), 7.65 (m, 1 ¹H), 7.31 (m, 1 ¹H), 7.27 (dd, J = 3.9 Hz, J = 5.1 Hz, 1 ¹H), 7.11-7.18 (m, 5 ¹H), 4.98 (d, J = 6.5 Hz, 2 ¹H), 2.39 (m, 1 ¹H), 2.18 (m, 2 ¹H), 1.99 (m, 2 ¹H), 1.49 (m, 6 ¹H), 1.35 (m, 2 ¹H),

1.29 (m, 6 ¹H), 1.07 (t, J= 7.7 Hz, 3 ¹H), 0.93 (t, J= 7.0 Hz, 3 ¹H), 0.83-1.02 (m, 12 ¹H), 0.76 (m, 3 ¹H), 0.68 (m, 3 ¹H), 0.61 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, THF-*d*8, 25 °C), δ (ppm): 167.0, 153.7, 152.4, 151.7, 150.7, 150.6, 149.4, 146.1, 143.4, 143.2, 141.6, 139.4, 138.1, 137.5, 133.7, 133.2, 131.7, 131.6, 130.2, 127.9, 126.8, 125.8, 124.5, 123.6, 122.9, 121.9, 120.8, 112.6, 112.4, 61.4, 56.1, 46.1, 45.2, 41.6, 35.7, 35.1, 34.4, 32.7, 31.5, 30.4, 30.1, 29.6, 29.3, 28.9, 28.3, 27.2, 27.1, 23.7, 23.5, 14.3, 14.2, 11.0, 10.9, 10.2.

HRMS (ESI+) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₅H₇₂N₆O₄S₃: 1096.4772; found: 1096.4769. Δ=0.2ppm.

Compound IV-21



In a Schlenk tube under argon were introduced: compound **IV-11** (175 mg, 0.142 mmol, 1 eq), compound **IV-13** (108 mg, 0.283 mmol, 2 eq), cesium fluoride (54 mg, 0.355 mmol, 2.5 eq), copper iodide (2.0 mg, 0.012 mmol, 0.08 eq) and PdCl₂ (1.0 mg, 0.0057 mmol, 0.04 eq). A solution of P(tBu)₃ (5.0 mg, 0.023 mmol, 0.16 eq) in freshly distilled and degassed DMF (8 mL) was injected via septum. The resulting mixture was stirred at 50 °C for 20 h. After cooling to room temperature the solution was concentrated under reduced pressure and diluted with dichloromethane and water. The mixture was extracted with dichloromethane (2x). The combined organic layer was washed with brine (2x), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was then purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [4/6, v/v] and then DCM). 72 mg of the desired compound **IV-21** were obtained as a dark red solid (yield of 38%).

MW (g.mol⁻¹): 1326.96

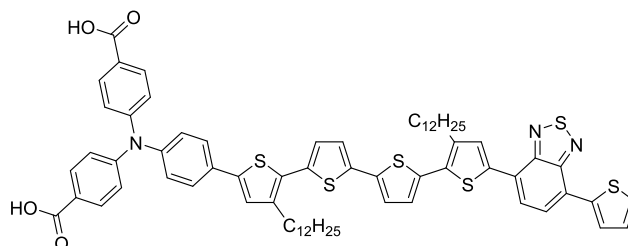
Chemical Formula: C₇₈H₉₁N₃O₄S₆

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.13 (dd, J= 1.1 Hz, J= 3.7 Hz, 1 ¹H), 8.00 (s, 1H), 7.89 (d, J= 9.0 Hz, 4 ¹H), 7.87 (m, 1 ¹H), 7.84 (d, J= 7.7 Hz, 1 ¹H), 7.53 (d, J= 8.7 Hz, 2 ¹H), 7.46 (dd, J= 5.1 Hz, J= 1.1 Hz, 1 ¹H), 7.21 (dd, J= 5.1 Hz, J= 3.7 Hz, 1 ¹H), 7.16 (m, 3 ¹H), 7.09-7.13 (m, 7 ¹H), 7.07 (d, J= 3.8 Hz, 1 ¹H), 2.88 (m, 2 ¹H), 2.81 (m, 2 ¹H), 1.74 (m, 4 ¹H), 1.59 (s, 18 ¹H), 1.19-1.50 (m, 36 ¹H), 0.87 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.3, 152.7, 152.6, 150.5, 145.6, 141.2, 140.9, 140.7, 139.4, 137.1, 137.0, 136.7, 135.4, 135.2, 132.2, 130.9, 130.8, 130.5, 129.9, 128.0, 127.5, 126.8, 126.7, 126.7, 126.5, 126.3, 126.1, 125.9, 125.8, 125.6, 125.2, 124.0, 122.8, 80.8, 45.4, 31.9, 30.6, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 28.3, 22.7, 14.1.

HRMS (TOF MS ES+) m/z: [M]⁺ calculated for C₇₈H₉₁N₃O₄S₆: 1325.5334; found: 1325.5310 Δ= 1.8ppm.

Sensitizer S15



In a round bottom flask containing **IV-21** (22 mg, 0.017 mmol, 1 eq) under argon was added dry dichloromethane (10 mL) and then trifluoroacetic acid (2 mL) slowly. Afterwards, the resulting solution was stirred for 3 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure. The product **S15** was obtained as a dark red solid with a yield of 99% (20 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1214.75

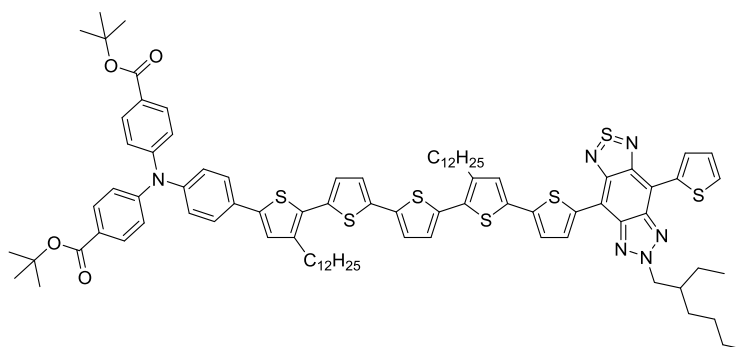
Chemical Formula: C₇₀H₇₅N₃O₄S₆

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*8, 25 °C), δ (ppm): 8.20 (dd, *J* = 1.1 Hz, *J* = 3.7 Hz, 1 ¹H), 8.11 (s, 1 ¹H), 7.95 (m, 6 ¹H), 7.63 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.54 (dd, *J* = 1.1 Hz, *J* = 5.1 Hz, 1 ¹H), 7.30 (s, 1 ¹H), 7.26 (m, 2 ¹H), 7.21 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 ¹H), 7.18 (m, 2 ¹H), 7.14 (m, 6 ¹H), 2.91 (m, 2 ¹H), 2.85 (m, 2 ¹H), 1.19-1.78 (m, 40 ¹H), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, THF-*d*8, 25 °C), δ (ppm): 164.3, 153.3, 153.2, 151.4, 146.6, 142.1, 141.6, 141.2, 140.1, 137.9, 137.6, 137.2, 136.2, 135.9, 132.9, 131.8, 131.4, 131.4, 130.4, 128.4, 128.2, 127.7, 127.3, 127.1, 126.9, 126.7, 126.3, 126.2, 126.0, 125.8, 124.9, 123.4, 32.7, 31.2, 30.5, 30.4, 30.3, 30.1, 23.4, 14.3.

HRMS (ESI+) *m/z*: [M]⁺ calculated for C₇₀H₇₅N₃O₄S₆: 1213.4076; found: 1213.4080. Δ = 0.3ppm.

Compound IV-22



In a sealed tube under argon were introduced: compound **IV-11** (50 mg, 0.040 mmol, 1 eq), compound **IV-17** (37 mg, 0.061 mmol, 1.5 eq) in dry toluene (4 mL). The solution was degassed carefully and Pd(PPh₃)₄ (5 mg, 0.0040 mmol, 0.1 eq) was added quickly. The resulting mixture was stirred at 110 °C for 18 h. After cooling to room temperature the solution was concentrated under reduced pressure. The crude product was then purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum

spirit/dichloromethane). The product was taken in a minimum amount of dichloromethane and methanol was added. The resulting precipitated was collected by filtration. 30 mg of the desired compound **IV-22** were obtained as a dark green solid (yield of 48%).

MW (g.mol⁻¹): 1562.31

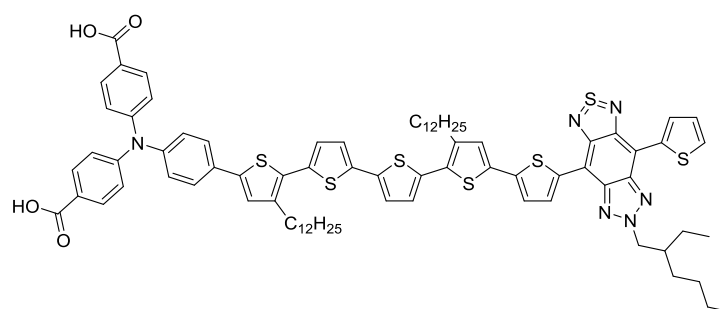
Chemical Formula: C₉₀H₁₀₈N₆O₄S₇

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.80 (dd, J= 0.9 Hz, J= 3.8 Hz, 1 ¹H), 8.70 (d, J= 4.1 Hz, 1 ¹H), 7.89 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 7.59 (dd, J= 5.1 Hz, J= 1.0 Hz, 1 ¹H), 7.50 (d, J= 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.28 (m, 2 ¹H), 7.19 (s, 1 ¹H), 7.04-7.14 (m, 11 ¹H), 4.86 (d, J= 6.6 Hz, 2 ¹H), 2.79 (m, 4 ¹H), 2.37 (m, 1 ¹H), 1.71 (m, 4 ¹H), 1.59 (s, 18 ¹H), 1.19-1.51 (m, 44 ¹H), 1.05 (t, J= 7.3 Hz, 3 ¹H), 0.91 (t, J= 7.4 Hz, 3 ¹H), 0.87 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.4, 150.4, 149.9, 149.8, 145.6, 142.7, 142.5, 141.1, 140.8, 140.7, 137.3, 136.7, 136.6, 136.4, 135.4, 135.3, 135.1, 132.2, 130.9, 130.5, 130.1, 129.9, 129.3, 127.7, 127.1, 126.7, 126.4, 126.3, 126.1, 124.4, 123.9, 122.7, 111.7, 80.8, 60.9, 40.7, 32.0, 30.7, 30.5, 30.5, 29.7, 29.6, 29.4, 28.5, 28.3, 24.2, 23.0, 22.7, 14.2, 10.7.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₉₀H₁₀₈N₆O₄S₇: 1560.6472; found: 1560.6398. Δ= 4.7 ppm.

Sensitizer S16



In a round bottom flask containing **IV-22** (30 mg, 0.019 mmol, 1 eq) under argon was added dry dichloromethane (5 mL) and then trifluoroacetic acid (1 mL) slowly. Afterwards, the resulting solution was stirred for 3 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure. The product was taken in a minimum amount of a mixture dichloromethane/methanol (1/1) and n-hexane was added. The resulting precipitated was collected by filtration and afforded the desired product **S16** as a dark green solid with a yield of 68% (19 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1450.10

Chemical Formula: C₈₂H₉₂N₆O₄S₇

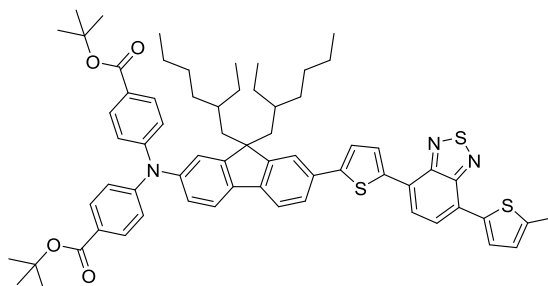
¹H NMR (400 MHz, THF-*d*8, 25 °C), δ (ppm): 8.87 (dd, J= 0.8 Hz, J= 3.7 Hz, 1 ¹H), 8.78 (d, J= 4.1 Hz, 1 ¹H), 7.93 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 7.67 (dd, J= 0.8 Hz, J= 5.1 Hz, 1 ¹H), 7.62 (d, J= 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.36 (d, J= 4.1 Hz, 1 ¹H), 7.29 (s, 2 ¹H), 7.23 (m, 3 ¹H), 7.10-7.18 (m, 8 ¹H), 4.95 (d, J= 6.5 Hz, 2 ¹H), 2.84 (m, 4 ¹H), 2.38 (m, 1 ¹H), 1.78 (m, 4 ¹H), 1.20-1.55 (m, 44 ¹H), 1.06 (t, J= 7.3 Hz, 3 ¹H), 0.93 (t, J= 7.3 Hz, 3 ¹H), 0.87 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, THF-*d*8, 25 °C), δ (ppm): 166.9, 151.5, 150.6, 150.5, 146.7, 143.3, 143.2, 142.1, 141.6, 141.3, 138.1, 137.4, 137.2, 136.4, 136.1, 135.8, 132.8, 131.8, 131.7, 131.4, 130.6, 130.4, 130.2, 127.9, 127.7,

127.3, 127.2, 127.1, 127.1, 126.9, 126.3, 124.9, 124.8, 123.4, 112.6, 112.1, 61.4, 41.6, 32.7, 31.5, 31.2, 30.5, 30.5, 30.4, 30.3, 30.1, 29.3, 23.7, 23.4, 14.3, 10.8.

HRMS (ESI+) m/z: [M]⁺ calculated for C₈₂H₉₂N₆O₄S₇: 1448.5220; found: [M]⁺ 1448.5215. Δ=0.3 ppm.

Compound IV-23



In a round bottom flask equipped with an addition funnel and containing compound **IV-19** (50 mg, 0.047 mmol, 1 eq) and mercury caproate (24 mg, 0.057 mmol, 1.2 eq) under argon atmosphere was added a mixture chloroform/acetic acid [95/5] (5 mL). The solution was stirred 1 h at room temperature. The solution was then cooled to 0 °C with an ice bath and a solution of iodine (14 mg, 0.057 mmol, 1.2 eq) in chloroform (10 mL) was added dropwise over 2 h. After 30 min of additional stirring, dichloromethane was added and the solution was washed with a 10% aqueous solution of sodium hydrogenocarbonate (2x), a saturated aqueous solution of sodium sulfite (2x), and water (2x). The organic layer was then dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The product **IV-23** was obtained as a red solid without further purification (47 mg, yield of 84%).

MW (g.mol⁻¹): 1182.39

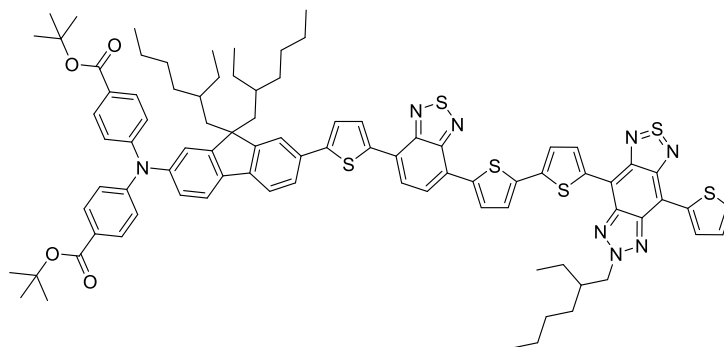
Chemical Formula: C₆₅H₇₂IN₃O₄S₃

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.14 (m, 1 ¹H), 7.86 (m, 5 ¹H), 7.79 (d, J= 7.7 Hz, 1 ¹H), 7.68 (m, 5 ¹H), 7.44 (m, 1 ¹H), 7.34 (d, J= 3.9 Hz, 1 ¹H), 7.15 (m, 1 ¹H), 7.05-7.13 (m, 5 ¹H), 2.05 (m, 2 ¹H), 1.87 (m, 2 ¹H), 1.60 (s, 18 ¹H), 1.03 (m, 2 ¹H), 0.78-0.97 (m, 16 ¹H), 0.75 (m, 3 ¹H), 0.67 (m, 3 ¹H), 0.55 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.5, 152.9, 152.5, 151.6, 150.9, 146.8, 145.4, 145.2, 140.7, 138.4, 138.3, 138.2, 137.9, 132.4, 130.9, 129.2, 128.3, 126.5, 126.1, 125.9, 125.5, 125.2, 124.7, 124.0, 122.7, 122.4, 121.5, 121.4, 121.1, 120.1, 80.8, 76.3, 55.4, 44.8, 34.9, 34.4, 33.7, 33.6, 28.9, 28.4, 28.3, 27.6, 26.6, 26.5, 23.1, 22.9, 14.3, 14.2, 10.9, 10.2.

HRMS (ESI+) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₅H₇₂IN₃O₄S₃: 1181.3724; found: 1181.3716. Δ=0.7 ppm.

Compound IV-24



In a Schlenk tube were introduced: iodinated compound **IV-23** (46 mg, 0.039 mmol, 1 eq), stannylated compound **IV-17** (48 mg, 0.078 mmol, 2 eq) and $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (4 mg, 0.0039 mmol, 0.1 eq). The tube was backfilled with argon (5 cycles) and dry and degassed toluene (10 mL) was injected via septum. The resulting mixture was stirred at 100 °C for 40 h. After cooling to room temperature the solution was concentrated under reduced pressure. The crude product was then purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [5/5, v/v], then pure dichloromethane and finally dichloromethane/methanol [95/5, v/v]). Purification by size exclusion chromatography in chloroform gave the wanted compound **IV-24** as a black solid with a yield of 39% (23 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1508.12

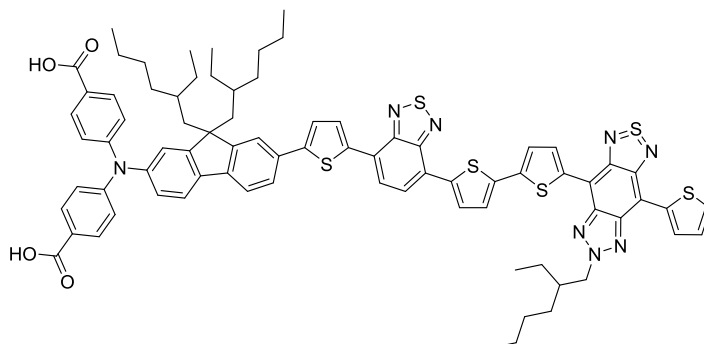
Chemical Formula: C₈₇H₉₄N₈O₄S₆

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, 25 °C), δ (ppm): 8.79 (m, 1 ¹H), 8.73 (m, 1 ¹H), 8.14 (m, 1 ¹H), 8.06 (m, 1 ¹H), 7.87 (m, 7 ¹H), 7.75 (m, 3 ¹H), 7.62 (d, J = 4.9 Hz, 1 ¹H), 7.50 (m, 1 ¹H), 7.41 (m, 1 ¹H), 7.38 (m, 1 ¹H), 7.29 (m, 1 ¹H), 7.19 (m, 1 ¹H), 7.12 (m, 5 ¹H), 4.94 (d, J = 6.5 Hz, 2 ¹H), 2.38 (m, 1 ¹H), 2.16 (m, 2 ¹H), 2.01 (m, 2 ¹H), 1.57 (s, 18 ¹H), 1.51 (m, 6 ¹H), 1.28-1.43 (m, 4 ¹H), 1.08 (t, J = 7.6 Hz, 3 ¹H), 0.94 (t, J = 7.1 Hz, 3 ¹H), 0.83-1.04 (m, 16 ¹H), 0.79 (m, 3 ¹H), 0.71 (m, 3 ¹H), 0.62 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈, 25 °C), δ (ppm): 165.2, 153.5, 153.4, 153.1, 153.0, 152.3, 151.6, 150.6, 150.5, 146.9, 146.2, 143.3, 143.1, 141.7, 141.5, 139.9, 139.2, 139.2, 139.1, 138.0, 137.7, 133.4, 132.7, 131.6, 131.3, 130.1, 129.5, 129.0, 127.9, 127.0, 126.7, 126.6, 126.3, 125.8, 125.7, 125.6, 125.2, 125.1, 124.6, 123.5, 123.2, 123.0, 122.1, 121.9, 121.8, 120.7, 112.5, 112.1, 80.6, 61.3, 56.0, 45.2, 41.6, 35.7, 35.1, 34.5, 31.5, 29.5, 29.3, 28.9, 28.2, 27.2, 27.2, 23.7, 23.7, 23.5, 14.4, 14.3, 11.0, 10.9, 10.2.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₈₇H₉₄N₈O₄S₆: 1506.5717; found: 1506.5790. Δ = 4.8 ppm.

Sensitizer S17



In a round bottom flask containing **IV-24** (23 mg, 0.015 mmol, 1 eq) under argon was added dry dichloromethane (10 mL) and then trifluoroacetic acid (1 mL) slowly. The resulting solution was then stirred for 4 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure. The desired product **S17** was obtained as a black solid with a yield of 99% (21 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1395.91

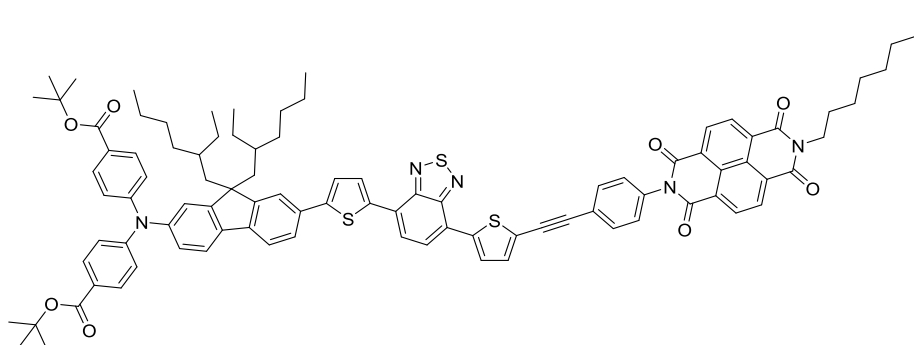
Chemical Formula: C₇₉H₇₈N₈O₄S₆

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*8/MeOD [9/1], 25 °C), δ (ppm): 8.75 (m, 1 ¹H), 8.70 (m, 1 ¹H), 8.11 (m, 1 ¹H), 8.03 (m, 1 ¹H), 7.93 (m, 4 ¹H), 7.84 (m, 3 ¹H), 7.74 (m, 3 ¹H), 7.59 (d, J= 4.1 Hz, 1 ¹H), 7.47 (m, 1 ¹H), 7.36 (m, 2 ¹H), 7.30 (m, 1 ¹H), 7.14 (m, 6 ¹H), 4.92 (d, J= 6.4 Hz, 2 ¹H), 2.33 (m, 1 ¹H), 2.17 (m, 2 ¹H), 2.01 (m, 2 ¹H), 1.22-1.62 (m, 10 ¹H), 1.06 (t, J= 7.7 Hz, 3 ¹H), 0.81-1.03 (m, 19 ¹H), 0.77 (t, J= 6.7 Hz, 3 ¹H), 0.71 (m, 3 ¹H), 0.60 (m, 6 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, THF-*d*8/MeOD [9/1], 25 °C), δ (ppm): 167.3, 154.0, 153.3, 152.7, 152.1, 150.9, 150.8, 146.5, 143.6, 143.4, 142.0, 141.8, 140.3, 139.7, 139.6, 139.5, 138.4, 138.0, 137.8, 133.1, 132.1, 132.0, 130.5, 129.9, 129.3, 128.2, 126.6, 126.1, 126.0, 125.9, 125.6, 125.4, 124.9, 123.4, 123.3, 123.2, 122.2, 121.1, 112.9, 112.4, 81.0, 61.7, 56.3, 45.6, 41.9, 36.0, 34.5, 34.8, 34.8, 33.0, 31.9, 30.8, 30.4, 29.9, 29.7, 29.3, 28.6, 28.6, 28.2, 27.6, 27.5, 24.0, 23.8, 23.7, 14.6, 11.3, 11.2, 10.6.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₇₉H₇₈N₈O₄S₆: 1394.4465; found: 1394.4444. Δ = 1.5 ppm.

Compound IV-25



In a Schlenk tube were introduced: iodinated compound **IV-23** (40 mg, 0.034 mmol, 1 eq), compound **II-15** (32 mg, 0.068 mmol, 2 eq), Pd(PPh₃)₄ (2 mg, 0.0017 mmol, 0.05 eq) and copper iodide (0.6 mg, 0.0034 mmol, 0.1 eq). The tube was backfilled with argon (5 cycles) and a degassed mixture of toluene /triethylamine [3/1, v/v] (8 mL) was injected via septum. The resulting mixture was stirred at 70 °C for 3 h. After cooling to room temperature, the solution was concentrated under reduced pressure. The crude product was then purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [9/1, v/v] to pure dichloromethane). The wanted compound **IV-25** was obtained as a dark red solid with a yield of 70% (31 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1533.03

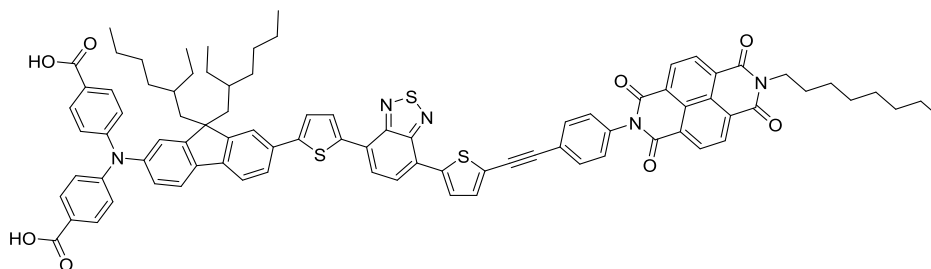
Chemical Formula: C₉₅H₉₇N₅O₈S₃

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.78 (s, 4 ¹H), 8.16 (m, 1 ¹H), 8.01 (d, J = 3.9 Hz, 1 ¹H), 7.87 (m, 6 ¹H), 7.74 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.68 (m, 4 ¹H), 7.45 (m, 1 ¹H), 7.40 (d, J = 4.0 Hz, 1 ¹H), 7.35 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.15 (d, J = 1.5 Hz, 1 ¹H), 7.09 (m, 5 ¹H), 4.20 (m, 2 ¹H), 2.05 (m, 2 ¹H), 1.88 (m, 2 ¹H), 1.76 (m, 2 ¹H), 1.59 (s, 18 ¹H), 1.24-1.48 (m, 10 ¹H), 0.50-1.10 (m, 33 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.4, 162.9, 162.7, 152.8, 152.5, 152.4, 151.5, 150.8, 146.8, 145.1, 141.1, 140.7, 138.1, 134.5, 133.2, 132.5, 131.5, 131.0, 130.8, 129.2, 128.8, 127.2, 127.1, 128.8, 126.5, 126.0, 125.9, 125.1, 124.8, 124.2, 124.0, 123.9, 122.3, 121.0, 120.0, 94.2, 84.3, 80.7, 55.2, 44.7, 41.1, 34.8, 34.3, 33.6, 31.8, 29.3, 29.2, 28.8, 28.3, 28.1, 27.5, 27.1, 26.5, 23.0, 22.8, 22.7, 14.2, 14.1, 14.1, 10.7, 10.0.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₉₅H₉₇N₅O₈S₃: 1531.6494; found: 1531.6539. Δ = 2.9 ppm.

Sensitizer S18



In a round bottom flask containing **IV-25** (31 mg, 0.024 mmol, 1 eq) under argon was added dry dichloromethane (3 mL) and then trifluoroacetic acid (3 mL) slowly. Afterwards, the resulting solution was stirred for 5 h at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the crude was concentrated under reduced pressure. The resulting product **S18** was obtained as a dark red solid with a yield of 96% (27 mg).

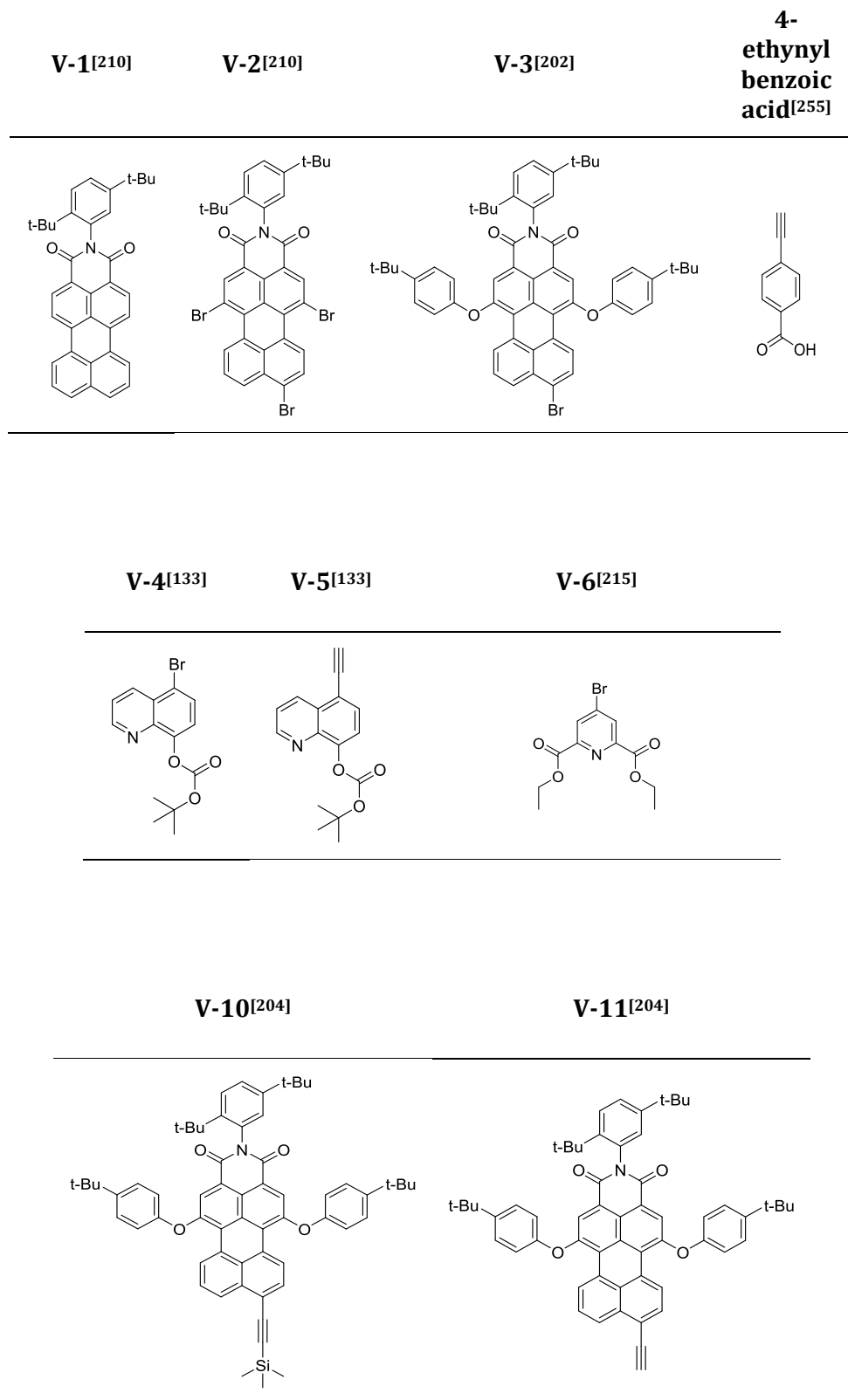
MW (g.mol⁻¹): 1420.81

Chemical Formula: C₈₇H₈₁N₅O₈S₃

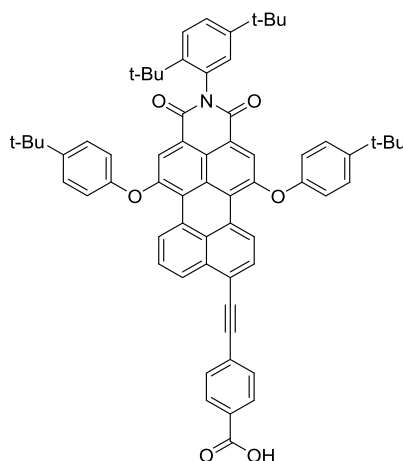
HRMS (ESI-) m/z: [M-2H]²⁻ calculated for C₈₇H₇₉N₅O₈S₃: 1417.5091; found: 1417.5116. Δ = 1.8 ppm.

G. Synthesis: Chapter V

The following compounds were prepared according to literature methods.



Sensitizer S19



In a Schlenk flask, were introduced successively under air: PMI **V-3** (40 mg, 0.045 mmol, 1 eq), 4-ethynylbenzoic acid (19 mg, 0.13 mmol, 2.9 eq), copper iodide (1 mg, 0.0045 mmol, 0.1 eq) and triphenylphosphine tetrakis palladium (3 mg, 0.0023 mmol, 0.05 eq). The Schlenk flask was purged and filled with nitrogen (5x) and a degassed mixture of dry toluene/dry triethylamine [3:1, v/v] (4 mL) was injected via septum. The resulting mixture was stirred under nitrogen at 60 °C for 3 h. The crude was concentrated under reduced pressure and directly purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM/MeOH [95/5, v/v]) and on Sephadex LH-20 column chromatography (eluent: CHCl₃/MeOH [6/4, v/v]). 40 mg (yield of 93%) of the desired compound **S19** were obtained as a pink/purple solid.

MW (g.mol⁻¹): 950.19

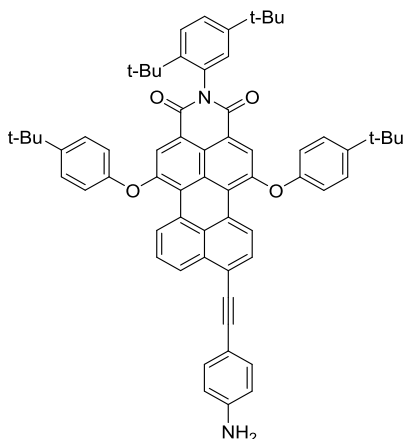
Chemical Formula: C₆₅H₅₉NO₆

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 9.38 (dd, J= 8.0 Hz, J= 0.9 Hz, 1 ¹H), 9.29 (d, J=8.3 Hz, 1 ¹H), 8.51 (dd, J= 8.2 Hz, J= 0.9 Hz, 1 ¹H), 8.31 (s, 1 ¹H), 8.29 (s, 1 ¹H), 8.14 (d, J= 8.2 Hz, 2 ¹H), 7.82 (d, J= 8.3 Hz, 1 ¹H), 7.74 (d, J= 8.4 Hz, 2 ¹H), 7.68 (t, J= 8.1 Hz, 1 ¹H), 7.56 (d, J= 8.6 Hz, 1 ¹H), 7.42 (m, 5 ¹H), 7.09 (m, 4 ¹H), 6.99 (d, J= 2.19 Hz, 1 ¹H), 1.35 (s, 18 ¹H), 1.30 (s, 9 ¹H), 1.28 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 171.0, 164.2, 154.3, 154.1, 153.1, 153.0, 150.0, 147.5, 147.4, 143.8, 133.3, 132.6, 131.7, 131.6, 131.4, 130.3, 129.3, 129.1, 128.8, 128.6, 128.2, 128.1, 127.8, 127.5, 127.3, 126.6, 126.2, 123.9, 123.8, 122.6, 122.2, 122.0, 121.9, 118.8, 95.9, 91.2, 35.6, 34.5, 34.2, 31.8, 31.5, 31.2, 29.7.

HRMS (ESI+) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₅H₅₉NO₆: 949.4337; found: 949.4364. Δ= 2.9 ppm.

Sensitizer S20



In a Schlenk flask, were introduced successively under air, PMI **V-3** (50 mg, 0.057 mmol, 1 eq), 4-ethynylaniline (8 mg, 0.068 mmol, 1.2 eq), copper iodide (1 mg, 0.0057 mmol, 0.1 eq) and triphenylphosphine tetrakis palladium (4 mg, 0.0035 mmol, 0.05 eq). The Schlenk flask was purged and filled with nitrogen (5x) and a degassed mixture of dry toluene/dry triethylamine [3/1, v/v] (4 mL) was injected via septum. The resulting mixture was stirred under nitrogen at 55 °C for 3 h. The crude was concentrated under reduced pressure and directly purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM/petroleum spirit [5/5, v/v]). 50 mg (yield of 96%) of the desired compound **S20** were obtained as a purple solid.

MW (g.mol⁻¹): 921.19

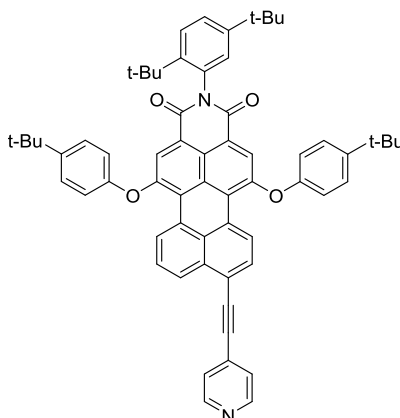
Chemical Formula: C₆₄H₆₀N₂O₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 9.38 (dd, J = 1.0 Hz, J = 7.9 Hz, 1 ¹H), 9.27 (d, J = 8.3 Hz, 1 ¹H), 8.56 (dd, J = 1.0 Hz, J = 8.2 Hz, 1 ¹H), 8.32 (s, 1 ¹H), 8.30 (s, 1 ¹H), 7.75 (d, J = 8.3 Hz, 1 ¹H), 7.65 (t, J = 8.1 Hz, 1 ¹H), 7.56 (d, J = 8.6 Hz, 1 ¹H), 7.47 (d, J = 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.39-7.45 (m, 5 ¹H), 7.05-7.12 (m, 4 ¹H), 6.98 (d, J = 2.2 Hz, 1 ¹H), 6.68 (d, J = 8.5 Hz, 2 ¹H), 3.91 (br s, 2 ¹H), 1.35 (s, 9 ¹H), 1.34 (s, 9 ¹H), 1.30 (s, 9 ¹H), 1.28 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 164.2, 153.8, 153.3, 153.2, 150.0, 147.3, 143.8, 133.3, 133.2, 132.7, 131.6, 130.4, 129.3, 129.1, 128.8, 128.2, 127.9, 127.5, 127.4, 127.2, 127.1, 127.0, 126.8, 126.2, 124.1, 124.0, 123.9, 122.8, 121.7, 121.7, 118.8, 118.7, 114.8, 112.2, 98.4, 86.1, 35.6, 34.5, 34.2, 31.8, 31.5, 31.2.

HRMS (ESI+) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₄H₆₀N₂O₄: 920.4548; found: 920.4569. Δ= 2.3ppm.

Sensitizer S21



In a Schlenk flask, were introduced successively under air: perylene **V-3** (50 mg, 0.057 mmol, 1 eq), 4-ethynylpyridine (7 mg, 0.068 mmol, 1.2 eq), copper iodide (1 mg, 0.0057 mmol, 0.1 eq) and triphenylphosphine tetrakis palladium (4 mg, 0.0035 mmol, 0.05 eq). The Schlenk flask was purged and filled with nitrogen (5x) and a degassed mixture of dry toluene/dry triethylamine [4/1, 1/1] (10mL) was injected via septum. The resulting mixture was stirred under nitrogen at 60 °C for 16 h. The crude was concentrated under reduced pressure and directly purified by chromatography on silica gel (DCM/Petroleum spirit [5/5, v/v], pure DCM, and finally DCM/MeOH [95/5, v/v]). 41 mg (yield of 80%) of the desired compound **S21** were obtained as a pink solid.

MW (g.mol⁻¹): 907.1670

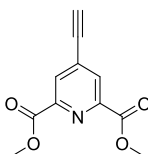
Chemical Formula: C₆₃H₅₈N₂O₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 9.39 (dd, J= 8.0 Hz, J= 1.1 Hz, 1 ¹H), 9.29 (d, J= 8.3 Hz, 1 ¹H), 8.67 (br d, J= 5.1 Hz, 2 ¹H), 8.47 (dd, J= 8.2 Hz, J= 1.1 Hz, 1 ¹H), 8.30 (s, 1 ¹H), 8.29 (s, 1 ¹H), 7.82 (d, J= 8.2 Hz, 1 ¹H), 7.69 (t, J= 8.1 Hz, 1 ¹H), 7.55 (d, J= 8.6 Hz, 1 ¹H), 7.51 (m, 2 ¹H), 7.42 (m, 5 ¹H), 7.09 (m, 4 ¹H), 6.96 (d, J= 2.2 Hz, 1 ¹H), 1.34 (s, 18 ¹H), 1.29 (s, 9 ¹H), 1.27 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 164.1, 154.4, 154.2, 153.1, 153.0, 150.0, 149.9, 147.6, 147.5, 143.7, 133.3, 132.5, 131.7, 131.6, 131.3, 129.3, 129.2, 129.1, 128.8, 128.2, 128.0, 126.7, 127.6, 127.4, 127.3, 126.4, 126.2, 126.0, 125.6, 125.9, 123.7, 122.5, 122.4, 122.0, 121.3, 118.8, 93.7, 92.3, 35.6, 34.5, 34.2, 31.8, 31.5, 31.2.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₆₃H₅₉N₂O₄: 907.4469; found: 907.4477. Δ=0.9 ppm.

Compound V-7



In a Schlenk flask, were introduced successively under air: compound **V-6** (300 mg, 0.99 mmol, 1 eq), copper iodide (19 mg, 0.099 mmol, 0.1 eq) and triphenylphosphine tetrakis palladium (57 mg, 0.050 mmol, 0.05 eq). The Schlenk flask was purged and filled with nitrogen (5x) and a degassed mixture of dry toluene/dry triethylamine [4/1, v/v] (10 mL) was injected via septum. Ethynyltrimethylsilane (1.4 mL, 9.93 mmol, 10 eq) was injected via septum. The resulting mixture was stirred under nitrogen at 50 °C for 16 h. The solution was cooled to room temperature. The crude was diluted with diethyl ether, filtered on celite and washed with diethyl ether. The filtrate was transferred in a round bottom flask and then concentrated under reduced pressure. After being under argon, methanol was injected and potassium carbonate (1.37 g, 9.93 mmol, 10 eq) was added quickly. The resulting solution was stirred at room temperature for 30 min. The solution was then diluted with water and extracted with ethyl acetate. The combined organic layer was washed with water, dried on anhydrous sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude material was then purified by chromatography on silica gel (DCM/petroleum spirit [0/10] to [10/0]). 134 mg (yield of 62%) of the desired compound **V-7** were obtained as a pale yellow solid.

MW (g.mol⁻¹): 219.20

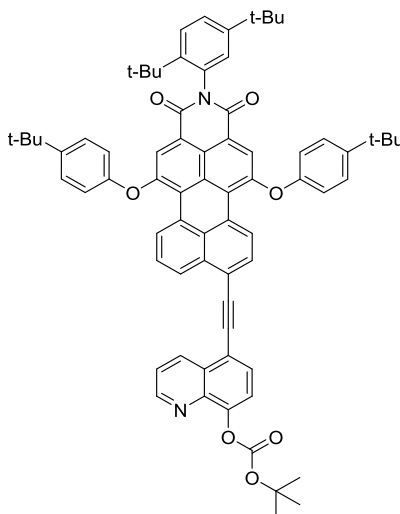
Chemical Formula: C₁₁H₉NO₄

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 8.31 (s, 2 ¹H), 4.02 (s, 6 ¹H), 3.47 (s, 1 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 164.7, 148.7, 133.4, 130.4, 84.8, 79.6, 53.5.

HRMS (ESI+) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₁₁H₁₀NO₄: 220.0604; found: 220.0597. Δ= 3.4ppm.

Compound V-8



In a Schlenk flask, were introduced successively under air: PMI **V-3** (60 mg, 0.068 mmol, 1 eq), compound **V-5** (22 mg, 0.081 mmol, 1.2 eq), copper iodide (0.6 mg, 0.0034 mmol, 0.05 eq) and triphenylphosphine tetrakis palladium (4 mg, 0.0034 mmol, 0.05 eq). The Schlenk flask was purged and filled with nitrogen (5x) and a degassed mixture of THF/diisopropylethylamine [10/1, v/v] (10mL) was injected via septum. The resulting mixture was stirred under nitrogen at 60 °C for 16 h. An amount of

compound **V-5** (22 mg, 0.081 mmol, 1.2 eq) was added and the solution was stirred for 6 h at the same temperature. After cooling to room temperature, the crude was concentrated under reduced pressure and directly purified by chromatography on silica gel (DCM/petroleum spirit [0/10] to [10/0]). 50 mg (yield of 69%) of the desired compound **V-8** were obtained as a pink-purple solid.

MW (g.mol⁻¹): 1073.34

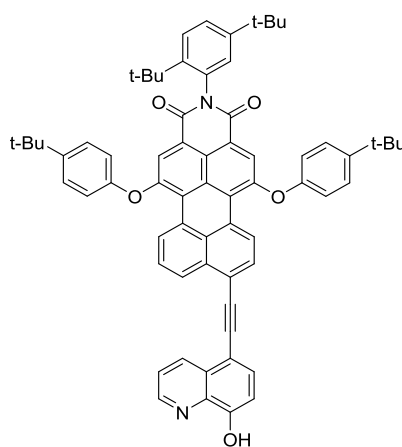
Chemical Formula: C₇₂H₆₈N₂O₇

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 9.44 (dd, J= 7.9 Hz, J= 0.9 Hz, 1 ¹H), 9.37 (d, J= 8.3 Hz, 1 ¹H), 9.01 (dd, J= 4.2 Hz, J= 1.6 Hz, 1 ¹H), 8.81 (dd, J= 8.5 Hz, J= 1.6 Hz, 1 ¹H), 8.60 (dd, J= 8.2 Hz, J= 0.9 Hz, 1 ¹H), 8.32 (s, 1 ¹H), 8.31 (s, 1 ¹H), 7.94 (dd, J= 8.1 Hz, J= 3.3 Hz, 2 ¹H), 7.74 (t, J= 8.1 Hz, 1 ¹H), 7.52-7.62 (m, 3 ¹H), 7.39-7.46 (m, 5 ¹H), 7.06-7.13 (m, 4 ¹H), 6.94 (d, J= 2.2 Hz, 1 ¹H), 1.62 (s, 9 ¹H), 1.34 (s, 18 ¹H), 1.29 (s, 9 ¹H), 1.26 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 164.2, 154.2, 153.1, 153.1, 151.7, 150.9, 150.0, 148.1, 147.4, 143.7, 141.2, 134.6, 133.3, 132.6, 131.7, 131.4, 130.8, 129.8, 129.4, 129.8, 128.8, 128.7, 128.2, 127.9, 127.6, 127.4, 127.2, 126.6, 126.3, 126.2, 124.0, 123.9, 122.7, 122.6, 122.3, 122.2, 122.0, 120.8, 119.1, 118.8, 118.7, 93.2, 93.1, 84.1, 35.5, 34.5, 34.2, 31.8, 31.5, 31.2, 27.7.

HRMS (ESI+) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₇₂H₆₉N₂O₇: 1073.5099; found: 1073.5098. Δ= 0.1 ppm.

Sensitizer S22



In a round bottom flask under nitrogen atmosphere containing PMI **V-8** (38 mg, 0.035 mmol, 1 eq) in dichloromethane (5 mL) was added piperidine (0.1 mL, 1 mmol, 30 eq). The solution was stirred at room temperature for 5 min. The solvents were evaporated and the residue taken in DCM (1 mL) and acetonitrile (20 mL) was added. The mixture was concentrated under reduced pressure (10 mL). The resulting precipitate was collected by filtration and isolated as a purple solid **S22** with a yield of 67% (23mg).

MW (g.mol⁻¹): 973.23

Chemical Formula: C₆₇H₆₀N₂O₅

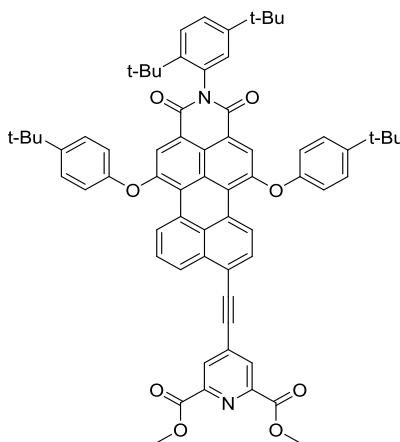
¹H NMR (400MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 9.40 (dd, J= 7.9 Hz, J= 0.7 Hz, 1 ¹H), 9.30 (d, J= 8.3 Hz, 1 ¹H), 8.84 (dd, J= 4.2 Hz, J= 1.4 Hz, 1 ¹H), 8.74 (dd, J= 8.4 Hz, J= 1.5 Hz, 1 ¹H), 8.59 (dd, J= 8.2 Hz, J= 0.7 Hz, 1 ¹H), 8.31

(s, 1 ¹H), 8.30 (s, 1 ¹H), 7.86 (d, J= 8.1 Hz, 2 ¹H), 7.69 (t, J= 8.1 Hz, 1 ¹H), 7.58 (dd, J= 8.5 Hz, J= 4.2 Hz, 1 ¹H), 7.55 (d, J= 8.6 Hz, 1 ¹H), 7.41 (m, 5 ¹H), 7.20 (d, J= 8.0 Hz, 1 ¹H), 7.09 (m, 4 ¹H), 6.69 (d, J= 2.2 Hz, 1 ¹H), 1.34 (s, 18 ¹H), 1.30 (s, 9 ¹H), 1.28 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (100MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 164.3, 154.1, 154.1, 153.5, 153.3, 150.1, 148.5, 147.5, 143.9, 138.2, 135.1, 133.3, 133.0, 132.8, 131.8, 131.1, 129.5, 129.2, 129.0, 128.9, 128.5, 128.2, 128.1, 127.7, 127.5, 127.3, 126.8, 126.6, 126.3, 124.0, 123.1, 122.9, 122.2, 122.1, 118.9, 118.8, 111.3, 110.2, 94.3, 91.5, 35.7, 34.6, 34.3, 31.9, 31.6, 31.3.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M+H]⁺ calculated for C₆₇H₆₁N₂O₅: 973.4575; found: 973.4569. Δ= 0.7ppm.

Compound V-9



In a Schlenk flask, were introduced successively under air: PMI **V-3** (50 mg, 0.057 mmol, 1 eq), compound **V-7** (25 mg, 0.011 mmol, 2 eq), copper iodide (0.5 mg, 0.0028 mmol, 0.05 eq) and triphenylphosphine tetrakis palladium (3 mg, 0.0028 mmol, 0.05 eq). The Schlenk flask was purged and filled with nitrogen (5x) and a degassed mixture of THF/diisopropylethylamine [4/1, v/v] (10mL) was injected via septum. The resulting mixture was stirred under nitrogen at 60 °C for 18 h. An amount of compound **V-7** (25 mg, 0.011 mmol, 2 eq) was added and the solution was stirred for 16 h. After cooling to room temperature, the crude was concentrated under reduced pressure and directly purified by chromatography on silica gel (DCM/petroleum [0/10] to [10/0]). 19 mg (yield of 33%) of the desired compound **V-9** were obtained as a pink solid.

MW (g.mol⁻¹): 1023.24

Chemical Formula: C₆₇H₆₂N₂O₈

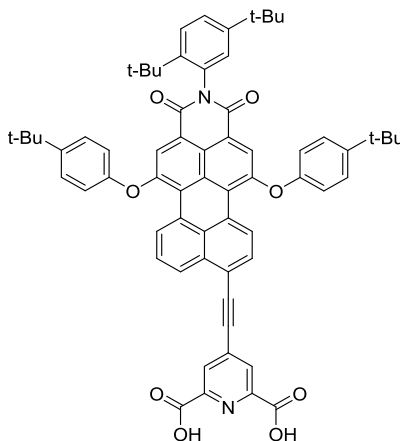
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 9.49 (dd, J= 7.9 Hz, J= 1.0 Hz, 1 ¹H), 9.36 (d, J= 8.3 Hz, 1 ¹H), 8.48 (m, 1 ¹H), 8.47 (s, 2 ¹H), 8.31 (s, 1 ¹H), 8.29 (s, 1 ¹H), 7.89 (d, J= 8.2 Hz, 1 ¹H), 7.77 (t, J= 8.0 Hz, 1 ¹H), 7.54 (d, J= 8.7 Hz, 1 ¹H), 7.43 (m, 5 ¹H), 7.09 (d, J= 8.8 Hz, 4 ¹H), 6.95 (d, J= 2.2 Hz, 1 ¹H), 4.06 (s, 6 ¹H), 1.35 (s, 9 ¹H), 1.35 (s, 9 ¹H), 1.29 (s, 9 ¹H), 1.26 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 164.8, 164.1, 154.7, 154.3, 153.1, 152.9, 150.0, 148.7, 147.7, 147.6, 143.8, 134.2, 133.4, 132.5, 132.2, 131.7, 130.0, 129.6, 129.4, 129.2, 128.8, 128.3, 128.0, 127.8, 127.6,

127.5, 127.3, 127.3, 126.2, 126.2, 125.7, 123.8, 123.5, 122.7, 122.5, 120.4, 118.9, 118.9, 95.2, 92.1, 53.4, 35.5, 34.5, 34.2, 31.8, 31.5, 31.2.

HRMS (ESI+) m/z: $[M+H]^+$ calculated for $C_{67}H_{63}N_2O_8$: 1023.4579; found: $[M+H]^+$ 1023.4544. Δ = 3.4 ppm.

Sensitizer S23



In a round bottom flask containing perylene **V-9** (31 mg, 0.031 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (42 mg, 0.31 mmol, 10 eq) under argon atmosphere, a mixture of THF/water (4/1, v/v) was added via septum. The solution was stirred at 50 °C for 16 h. After completion of the reaction monitored by TLC, ethyl acetate and 0.1 N HCl aqueous solution was added to the mixture. The solution was extracted with ethylacetate (2x). The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and filtered. The product was taken in DCM and petroleum spirit was added. The precipitate was recovered by filtration to give the title compound **S23** with a yield of 99% (30 mg).

MW (g.mol⁻¹): 995.19

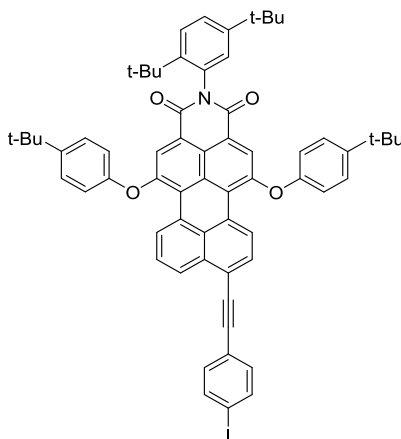
Chemical Formula: $C_{65}H_{58}N_2O_8$

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*8/MeOD [95/5], 25 °C), δ (ppm): 9.42 (m, 1 ¹H), 9.34 (m, 1 ¹H), 8.51 (d, *J* = 6.6 Hz, 1 ¹H), 8.42 (s, 2 ¹H), 8.20 (s, 2 ¹H), 7.88 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 ¹H), 7.74 (m, 1 ¹H), 7.50 (m, 5 ¹H), 7.37 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 ¹H), 7.19 (m, 5 ¹H), 1.33 (s, 9 ¹H), 1.32 (s, 9 ¹H), 1.26 (s, 9 ¹H), 1.21 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (100 MHz, THF-*d*8/MeOD [95/5], 25 °C), δ (ppm): 164.9, 164.0, 155.2, 154.8, 154.1, 154.0, 150.2, 149.1, 148.1, 148.0, 144.5, 134.1, 134.0, 132.9, 132.7, 132.6, 132.3, 131.1, 130.5, 130.0, 129.7, 129.3, 128.9, 128.6, 128.2, 127.9, 126.5, 126.1, 124.1, 123.9, 123.7, 123.6, 123.3, 121.2, 119.2, 94.8, 93.0, 40.0, 34.9, 34.6, 31.9, 31.6, 31.4, 30.4.

HRMS (ESI-) m/z: $[M-H]^-$ calculated for $C_{65}H_{57}N_2O_8$: 993.4115; found: 993.4094. Δ = 2.1 ppm.

Compound V-12



In a Schlenk flask, were introduced successively under air: PMI **V-11** (200 mg, 0.24 mmol, 1 eq), 1,4-diodobenzene (1.59 g, 4.82 mmol, 20 eq), copper iodide (5 mg, 0.024 mmol, 0.1 eq) and triphenylphosphine tetrakis palladium (14 mg, 0.012 mmol, 0.05 eq). The Schlenk flask was purged and filled with nitrogen (5x) and a degassed mixture of dry toluene/dry triethylamine [2/1, v/v] (9 mL) was injected via septum. The resulting mixture was stirred under nitrogen at 70 °C for 2 h. The crude was concentrated under reduced pressure and directly purified by chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/DCM [8/2, v/v] to petroleum spirit/DCM [4/6, v/v]). 202 mg (yield of 81%) of the desired compound **V-12** were obtained as an orange-red solid.

MW (g.mol⁻¹): 1032.08

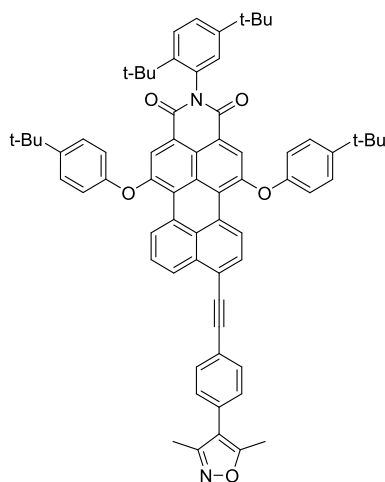
Chemical Formula: C₆₄H₅₈INO₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 9.29 (dd, J= 7.9 Hz, J= 1.0 Hz, 1 ¹H), 9.16 (d, J= 8.3 Hz, 1 ¹H), 8.44 (dd, J= 8.2 Hz, J= 1.0 Hz, 1 ¹H), 8.32 (s, 1 ¹H), 8.29 (s, 1 ¹H), 7.68-7.74 (m, 3 ¹H), 7.55-7.63 (m, 2 ¹H), 7.45-7.48 (m, 1 ¹H), 7.42 (m, 4 ¹H), 7.35 (m, 2 ¹H), 7.03-7.14 (m, 5 ¹H), 1.37 (s, 9 ¹H), 1.36 (s, 9 ¹H), 1.33 (s, 9 ¹H), 1.32 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 164.2, 154.1, 154.0, 153.1, 153.0, 150.1, 147.5, 147.4, 143.8, 137.7, 133.2, 133.1, 132.7, 131.5, 131.0, 129.1, 128.9, 128.9, 128.4, 128.2, 127.0, 127.8, 127.5, 127.3, 126.5, 126.3, 126.2, 123.9, 123.7, 122.6, 122.6, 122.3, 122.0, 121.9, 118.9, 118.9, 96.0, 94.8, 89.4, 35.6, 34.5, 34.3, 31.9, 31.5, 31.3.

HRMS (ESI +) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₄H₅₈O₄NI: 1031.3411; found: 1031.3419. Δ=0.8 ppm.

Compound V-13



PMI **V-12** (50 mg, 0.048 mmol, 1 eq), dimethylisoxazol boronic acid (20 mg, 0.145 mmol, 3 eq), triphenylphosphine tetrakis palladium (6 mg, 0.0048 mmol, 0.1 eq) and cesium carbonate (79 mg, 0.24 mmol, 5 eq) were introduced under air in a sealed tube. The degassed mixture toluene/methanol (1/1, v/v) (10 mL) was injected via septum. The solution was stirred at 50 °C for 5 h. After cooling to room temperature, the crude was concentrated under reduced pressure and purified by chromatography on silica gel (eluent: petroleum spirit/dichloromethane [10/0] to [0/10]). The desired product **V-13** was obtained as a pink solid with a yield of 99% (45 mg).

MW (g.mol⁻¹): 1001.28

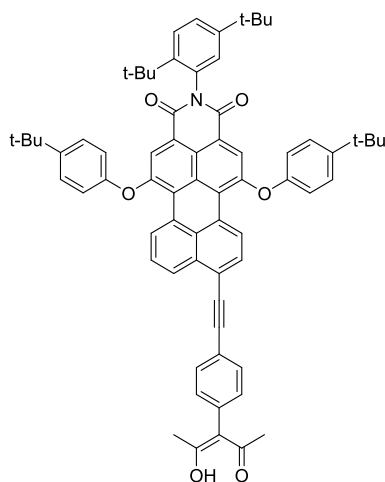
Chemical Formula: C₆₉H₆₄N₂O₅

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 9.40 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.0 Hz, 1 ¹H), 9.30 (d, J = 8.3 Hz, 1 ¹H), 8.55 (dd, J = 8.2 Hz, J = 1.0 Hz, 1 ¹H), 8.31 (s, 1 ¹H), 8.29 (s, 1 ¹H), 7.83 (d, J = 8.3 Hz, 1 ¹H), 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 2 ¹H), 7.72 (t, J = 8.1 Hz, 1 ¹H), 7.55 (d, J = 8.6 Hz, 1 ¹H), 7.42 (m, 5 ¹H), 7.32 (m, 2 ¹H), 7.09 (m, 4 ¹H), 6.96 (d, J = 2.2 Hz, 1 ¹H), 2.46 (s, 3 ¹H), 2.33 (s, 3 ¹H), 1.34 (s, 18 ¹H), 1.29 (s, 9 ¹H), 1.27 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 165.5, 164.2, 158.5, 154.1, 154.0, 153.2, 153.1, 150.0, 147.4, 143.7, 133.3, 132.6, 132.2, 131.6, 131.1, 131.0, 129.3, 129.1, 128.8, 128.4, 128.1, 127.9, 127.5, 127.4, 127.2, 126.7, 126.4, 124.0, 123.8, 122.7, 122.6, 122.3, 122.1, 121.9, 118.8, 118.8, 116.2, 96.4, 88.7, 46.0, 35.6, 34.5, 34.2, 31.8, 31.5, 31.2.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺. calculated for C₆₉H₆₄O₅N₂: 1000.4810; found: 1000.4774. Δ=3.6ppm.

Sensitizer S24



In a round bottom flask under nitrogen atmosphere containing PMI **V-13** (46 mg, 0.046 mmol, 1 eq) in a solution toluene/acetonitrile/water [4/3/1, v/v/v] (8 mL) was added molybdenumhexacarbonyl complex (24 mg, 0.092 mmol, 2 eq). The solution was stirred at 90 °C for 3 h. After cooling to room temperature, the solvents were evaporated and the residue taken in DCM. The solution was washed with water (2x), dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. NMR spectrum of the crude material reveals a mixture of ketoenamine (main) and ketoenol. The crude was taken in a mixture THF/water [8/2, v/v] (10 mL) under argon and oxalic acid dihydrate (29 mg, 0.23 mmol, 5 eq) was added. The solution was stirred at 80 °C for 16 h. After cooling to room temperature, the crude was concentrated under reduced pressure. DCM was added and the solution was washed with water (2x), dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. Purification by preparative HPLC affords the wanted compound **S24** with a yield of 78% (36 mg) as a pink solid.

MW (g.mol⁻¹): 1004.28

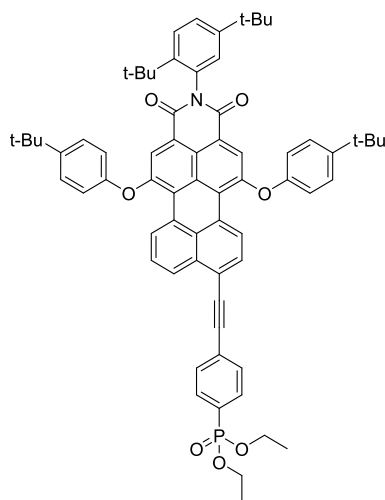
Chemical Formula: C₆₉H₆₅NO₆

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 16.70 (s, 1 ¹H), 9.41 (dd, J= 7.9 Hz, J= 1.0 Hz, 1 ¹H), 9.31 (d, J= 8.2 Hz, 1 ¹H), 8.56 (dd, J= 8.2 Hz, J= 1.0 Hz, 1 ¹H), 8.31 (s, 1 ¹H), 8.29 (s, 1 ¹H), 7.83 (d, J= 8.3 Hz, 1 ¹H), 7.70 (m, 3 ¹H), 7.55 (d, J= 8.6 Hz, 1 ¹H), 7.42 (m, 5 ¹H), 7.25 (m, 2 ¹H), 7.09 (m, 4 ¹H), 6.96 (d, J= 2.2 Hz, 1 ¹H), 1.94 (s, 6 ¹H), 1.34 (s, 18 ¹H), 1.30 (s, 9 ¹H), 1.27 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm): 190.8, 164.2, 154.1, 154.0, 153.2, 153.1, 150.0, 147.4, 147.4, 143.7, 137.5, 133.3, 132.6, 132.2, 131.6, 131.4, 131.1, 129.3, 129.1, 128.8, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 127.4, 127.4, 127.2, 126.7, 126.4, 126.2, 124.0, 123.8, 122.7, 122.6, 122.4, 122.1, 121.9, 118.8, 114.7, 96.4, 88.5, 35.6, 34.5, 34.2, 31.8, 31.5, 31.2, 24.2.

HRMS (ESI +) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₉H₆₅NO₆: 1003.4806; found: 1003.4851. Δ=4.5 ppm.

Compound V-14



In a Schlenk flask, were introduced successively under air: PMI **V-12** (50 mg, 0.048 mmol, 1 eq) and triphenylphosphine tetrakis palladium (6 mg, 0.0048 mmol, 0.1 eq). The Schlenk flask was purged and filled with nitrogen (5x). Degassed and dry THF (5 mL) was injected via septum. Triethylamine (20 μ L, 0.14 mmol, 3.00 eq) and diethylphosphite (20 μ L, 0.14 mmol, 3 eq) were then injected via septum. The resulting mixture was stirred under nitrogen at 60 $^{\circ}$ C for 24 h. The crude was concentrated under reduced pressure and directly purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM to DCM/MeOH [99/1, v/v]). 47 mg (yield of 93%) of the desired compound **V-14** were obtained as a pink solid.

MW (g.mol⁻¹): 1042.27

Chemical Formula: C₆₈H₆₈NO₇P

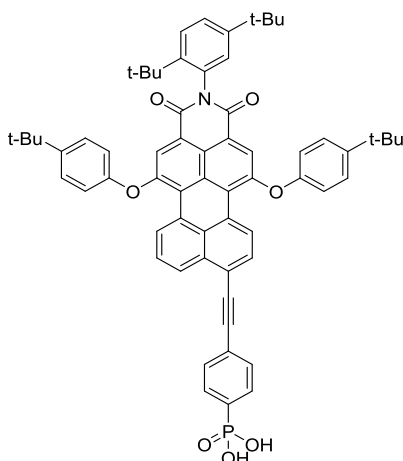
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 $^{\circ}$ C), δ (ppm): 9.39 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.0 Hz, 1 ¹H), 9.30 (d, J = 8.3 Hz, 1 ¹H), 8.51 (dd, J = 8.2 Hz, J = 1.0 Hz, 1 ¹H), 8.30 (s, 1 ¹H), 8.28 (s, 1 ¹H), 7.90-7.91 (m, 3 ¹H), 7.72-7.68 (m, 2 ¹H), 7.69 (t, J = 8.1 Hz, 1 ¹H), 7.55 (d, J = 8.6 Hz, 1 ¹H), 7.42 (m, 5 ¹H), 7.08 (m, 4 ¹H), 6.96 (d, J = 2.2 Hz, 1 ¹H), 4.05-4.27 (m, 4 ¹H), 1.36 (t, J = 7.2 Hz, 6 ¹H), 1.34 (s, 18 ¹H), 1.29 (s, 9 ¹H), 1.26 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 $^{\circ}$ C), δ (ppm): 164.1, 154.3, 154.1, 150.0, 147.5, 147.4, 143.7, 133.3, 132.6, 131.9, 131.8, 131.7, 131.6, 131.5, 131.4, 129.7, 129.3, 129.1, 128.8, 128.7, 122.2, 128.1, 127.8, 127.5, 127.4, 127.2, 126.6, 126.2, 124.0, 123.8, 122.6, 122.2, 122.0, 122.0, 118.8, 118.8, 95.7, 90.4, 62.4, 62.3, 35.5, 34.5, 34.2, 31.8, 31.5, 31.2, 29.7, 16.4, 16.3.

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 $^{\circ}$ C), δ (ppm): 17.8.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calculated for C₆₈H₆₈NO₇P: 1041.4728; found: 1041.4750. Δ =2.1ppm.

Sensitizer S25



In a round bottom flask containing PMI **V-14** (47 mg, 0.045 mmol, 1 eq) under argon atmosphere, were added successively dry DCM (5 mL), triethylamine (0.4 mL) and TMS-Br (0.1 mL). The solution was stirred for 16 h at room temperature. The mixture was then concentrated to dryness and put under argon atmosphere. Methanol was added (15 mL) and the solution was stirred for 16 h at room temperature. DCM was then added and the organic layer was washed with aqueous HCl (1 N) (3x). Evaporation to dryness give the sensitizer **S25** with a yield of 99% (45 mg).

MW (g.mol⁻¹): 986.16

Chemical Formula: C₆₄H₆₀NO₇P

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/MeOD [9/1], 25 °C), δ (ppm): 9.04 (m, 1 ¹H), 8.96 (m, 1 ¹H), 8.51 (m, 1 ¹H), 8.12 (s, 1 ¹H), 8.10 (s, 1 ¹H), 7.70-7.90 (m, 3 ¹H), 7.51 (m, 2 ¹H), 7.46 (d, J= 8.6 Hz, 2 ¹H), 7.27-7.37 (m, 5 ¹H), 7.01 (m, 1 ¹H), 6.96 (m, 4 ¹H), 1.28 (s, 9 ¹H), 1.26 (s, 9 ¹H), 1.18 (s, 9 ¹H), 1.15 (s, 9 ¹H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃/MeOD [9/1], 25 °C), δ (ppm): 164.1, 164.0, 154.0, 153.8, 153.2, 153.2, 150.1, 147.5, 147.4, 143.7, 133.1, 132.5, 131.9, 131.8, 131.6, 131.2, 129.8, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 126.6, 128.3, 128.0, 127.8, 127.3, 126.7, 126.4, 126.1, 123.8, 123.8, 122.7, 122.3, 122.2, 121.9, 118.7, 118.7, 96.3, 89.9, 35.6, 34.5, 34.3, 31.8, 31.5, 31.1.

HRMS (ESI -) m/z: [M-H]⁻ calculated for C₆₄H₅₉O₇NP: 984.4029; found: 984.4060. Δ=3.1 ppm.

Références

- [1] Carbonnier, G.; Grinevald, J. Energie et développement. *Rev. Int. Polit. Dév.*, **2011**, 9–28.
- [2] Lincot, D. Le Brillant Avenir De L'énergie Solaire. **2009**, 375.
- [3] Lewis, N.S.; Nocera, D.G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2006**, *103*, 15729–15735.
- [4] Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy, **2014**.
- [5] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6595–6663.
- [6] Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.; Hanaya, M. Highly-Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-Anchor and Carboxy-Anchor Dyes. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 15894–15897.
- [7] Odobel, F.; Pellegrin, Y. Recent Advances in the Sensitization of Wide-Band-Gap Nanostructured P-Type Semiconductors. Photovoltaic and Photocatalytic Applications. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, 2551–2564.
- [8] O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, **1991**, *353*, 737–740.
- [9] Hagfeldt, A.; Graetzel, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 49–68.
- [10] He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. Dye-Sensitized Nanostructured P-Type Nickel Oxide Film as a Photocathode for a Solar Cell. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 8940–8943.
- [11] Odobel, F.; Pellegrin, Y.; Gibson, E.A.; Hagfeldt, A.; Smeigh, A.L.; Hammarström, L. Recent Advances and Future Directions to Optimize the Performances of P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 2414–2423.
- [12] Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. New Photovoltaic Devices Based on the Sensitization of P-Type Semiconductors: Challenges and Opportunities. *Acc Chem Res*, **2010**, *43*, 1063–1071.
- [13] Rehm, D.; Weller, A. Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer. *Isr. J. Chem.*, **1970**, *8*, 259–271.
- [14] Kubo, W.; Sakamoto, A.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. Dye-Sensitized Solar Cells: Improvement of Spectral Response by Tandem Structure. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **2004**, *164*, 33–39.
- [15] Dürr, M.; Bamedi, A.; Yasuda, A.; Nelles, G. Tandem Dye-Sensitized Solar Cell for Improved Power Conversion Efficiencies. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 3397–3399.
- [16] Bruder, I.; Karlsson, M.; Eickemeyer, F.; Hwang, J.; Erk, P.; Hagfeldt, A.; Weis, J.; Pschirer, N. Efficient Organic Tandem Cell Combining a Solid State Dye-Sensitized and a Vacuum Deposited Bulk Heterojunction Solar Cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, *93*, 1896–1899.
- [17] Liska, P.; Thampi, K.R.; Grätzel, M.; Brémaud, D.; Rudmann, D.; Upadhyaya, H.M.; Tiwari, A.N. Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cell/copper Indium Gallium Selenide Thin-Film Tandem Showing Greater than 15% Conversion Efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 203103.

- [18] He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. Dye-Sensitized Nanostructured Tandem Cell-First Demonstrated Cell with a Dye-Sensitized Photocathode. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *62*, 265–273.
- [19] Shockley, W.; Queisser, H.J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.*, **1961**, *32*, 510–519.
- [20] Nattestad, A.; Mozer, A.J.; Fischer, M.K.; Cheng, Y.B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U. Highly Efficient Photocathodes for Dye-Sensitized Tandem Solar Cells. *Nat Mater*, **2010**, *9*, 31–35.
- [21] Powar, S.; Bhargava, R.; Daeneke, T.; Götz, G.; Bäuerle, P.; Geiger, T.; Kuster, S.; Nüesch, F.A.; Spiccia, L.; Bach, U. Thiolate/Disulfide Based Electrolytes for P-Type and Tandem Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, **2015**, *182*, 458–463.
- [22] Wood, C.J.; Summers, G.H.; Gibson, E.A. Increased Photocurrent in a Tandem Dye-Sensitized Solar Cell by Modifications in Push–pull Dye-Design. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 3915–3918.
- [23] Perera, I.R.; Daeneke, T.; Makuta, S.; Yu, Z.; Tachibana, Y.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Ohlin, C.A.; Bach, U.; Spiccia, L. Application of the Tris(acetylacetonato)iron(III)/(II) Redox Couple in P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2015**, *54*, 3758–3762.
- [24] Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B.F.E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, 242–247.
- [25] Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. Coumarin 343–NiO Films as Nanostructured Photocathodes in Dye-Sensitized Solar Cells: Ultrafast Electron Transfer, Effect of the I³–/I– Redox Couple and Mechanism of Photocurrent Generation. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 9530–9537.
- [26] Alidoust, N.; Toroker, M.C.; Carter, E.A. Revisiting Photoemission and Inverse Photoemission Spectra of Nickel Oxide from First Principles: Implications for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 7963–7971.
- [27] Flynn, C.J.; Oh, E.E.; McCullough, S.M.; Call, R.W.; Donley, C.L.; Lopez, R.; Cahoon, J.F. Hierarchically-Structured NiO Nanoplatelets as Mesoscale P-Type Photocathodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 14177–14184.
- [28] Marrani, A.G.; Novelli, V.; Sheehan, S.; Dowling, D.P.; Dini, D. Probing the Redox States at the Surface of Electroactive Nanoporous NiO Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 143–152.
- [29] Renaud, A.; Chavillon, B.; Cario, L.; Pleux, L.L.; Szuwarski, N.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Gautron, E.; Odobel, F.; Jobic, S. Origin of the Black Color of NiO Used as Photocathode in P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 22478–22483.
- [30] De Jesus, J.C.; González, I.; Quevedo, A.; Puerta, T. Thermal Decomposition of Nickel Acetate Tetrahydrate: An Integrated Study by TGA, QMS and XPS Techniques. *J. Mol. Catal. Chem.*, **2005**, *228*, 283–291.
- [31] Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Spectroelectrochemistry of Nanostructured NiO. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 3039–3044.
- [32] Ji, Z.; Wu, Y. Photoinduced Electron Transfer Dynamics of Cyclometalated Ruthenium (II)–Naphthalenediimide Dyad at NiO Photocathode. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 18315–18324.
- [33] Ji, Z.; Natu, G.; Huang, Z.; Kokhan, O.; Zhang, X.; Wu, Y. Synthesis, Photophysics, and Photovoltaic Studies of Ruthenium Cyclometalated Complexes as Sensitizers for P-Type NiO Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 16854–16863.

- [34] Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. Photoinduced Ultrafast Dynamics of Coumarin 343 Sensitized P-Type-Nanostructured NiO Films. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 19403–19410.
- [35] Zhang, L.; Favereau, L.; Farre, Y.; Mijangos, E.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F.; Hammarström, L. Ultra-Fast and Slow Charge Recombination Dynamics of Diketopyrrolopyrrole-NiO Dye Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 18515–18527.
- [36] Borgström, M.; Blart, E.; Boschloo, G.; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. Sensitized Hole Injection of Phosphorus Porphyrin into NiO: Toward New Photovoltaic Devices. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 22928–22934.
- [37] Daeneke, T.; Yu, Z.; Lee, G.P.; Fu, D.; Duffy, N.W.; Makuta, S.; Tachibana, Y.; Spiccia, L.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Bach, U. Dominating Energy Losses in NiO P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1401387.
- [38] Warnan, J.; Gardner, J.; Le Pleux, L.; Petersson, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Hammarström, L.; Odobel, F. Multichromophoric Sensitizers Based on Squaraine for NiO Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 103–113.
- [39] Le Pleux, L.; Smeigh, A.L.; Gibson, E.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. Synthesis, Photophysical and Photovoltaic Investigations of Acceptor-Functionalized Perylene Monoimide Dyes for Nickel Oxide P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 2075–2084.
- [40] Farré, Y.; Zhang, L.; Pellegrin, Y.; Planchat, A.; Blart, E.; Boujtita, M.; Hammarström, L.; Jacquemin, D.; Odobel, F. Second Generation of Diketopyrrolopyrrole Dyes for NiO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 7923–7940.
- [41] Huang, Z.; Natu, G.; Ji, Z.; He, M.; Yu, M.; Wu, Y. Probing the Low Fill Factor of NiO P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 26239–26246.
- [42] D'Amario, L.; Antila, L.J.; Pettersson Rimgard, B.; Boschloo, G.; Hammarström, L. Kinetic Evidence of Two Pathways for Charge Recombination in NiO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 779–783.
- [43] Hod, I.; Tachan, Z.; Shalom, M.; Zaban, A. Characterization and Control of the Electronic Properties of a NiO Based Dye Sensitized Photocathode. *Phys Chem Chem Phys*, **2013**, *15*, 6339–6343.
- [44] D'Amario, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. Tuning of Conductivity and Density of States of NiO Mesoporous Films Used in P-Type DSSCs. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 19556–19564.
- [45] Zhu, H.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. Photoelectrochemistry of Mesoporous NiO Electrodes in Iodide/Triiodide Electrolytes. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 17455–17458.
- [46] Powar, S.; Xiong, D.; Daeneke, T.; Ma, M.T.; Gupta, A.; Lee, G.; Makuta, S.; Tachibana, Y.; Chen, W.; Spiccia, L.; Cheng, Y.-B.; Götz, G.; Bäuerle, P.; Bach, U. Improved Photovoltages for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells Using CuCrO₂ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 16375–16379.
- [47] Zhang, X.L.; Zhang, Z.; Chen, D.; Bäuerle, P.; Bach, U.; Cheng, Y.-B. Sensitization of Nickel Oxide: Improved Carrier Lifetime and Charge Collection by Tuning Nanoscale Crystallinity. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 9885–9887.
- [48] Smecca, E.; Tudisco, C.; Giuffrida, A.E.; Catalano, M.R.; Speghini, A.; Malandrino, G.; Condorelli, G.G. Spatially Confined Functionalization of Transparent NiO Thin Films with a Luminescent (1,10-Phenanthroline)tris(2-Thenoyltrifluoroacetato)europium Monolayer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, *2015*, 1261–1268.

- [49] Wood, C.J.; Summers, G.H.; Clark, C.A.; Kaeffer, N.; Braeutigam, M.; Carbone, L.R.; D'Amario, L.; Fan, K.; Farre, Y.; Narbey, S.; Oswald, F.; Stevens, L.A.; Parmenter, C.D.J.; Fay, M.W.; La Torre, A.; Snape, C.E.; Dietzek, B.; Dini, D.; Hammarstrom, L.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Sun, L.; Artero, V.; Gibson, E.A. A Comprehensive Comparison of Dye-Sensitized NiO Photocathodes for Solar Energy Conversion. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 10727–10738.
- [50] Uehara, S.; Sumikura, S.; Suzuki, E.; Mori, S. Retardation of Electron Injection at NiO/dye/electrolyte Interface by Aluminium Alkoxide Treatment. *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 641–644.
- [51] Natu, G.; Huang, Z.; Ji, Z.; Wu, Y. The Effect of an Atomically Deposited Layer of Alumina on NiO in P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir*, **2012**, *28*, 950–956.
- [52] Liu, Q.; Wei, L.; Yuan, S.; Ren, X.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Zhang, M.; Shi, L.; Li, D. The Effect of Ni(CH₃COO)₂ Post-Treatment on the Charge Dynamics in P-Type NiO Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Sci.*, **2015**, *50*, 6668–6676.
- [53] Liu, Q.; Wei, L.; Yuan, S.; Ren, X.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Zhang, M.; Shi, L.; Li, D.; Li, A. Influence of Interface Properties on Charge Density, Band Edge Shifts and Kinetics of the Photoelectrochemical Process in P-Type NiO Photocathodes. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 71778–71784.
- [54] Gibson, E.A.; Smeigh, A.L.; Le Pleux, L.; Fortage, J.; Boschloo, G.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. A P-Type NiO-Based Dye-Sensitized Solar Cell with an Open-Circuit Voltage of 0.35 V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4402–4405.
- [55] Zhang, X.L.; Huang, F.; Nattestad, A.; Wang, K.; Fu, D.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Bach, U.; Cheng, Y.-B. Enhanced Open-Circuit Voltage of P-Type DSC with Highly Crystalline NiO Nanoparticles. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4808–4810.
- [56] Ho, P.; Bao, L.Q.; Ahn, K.-S.; Cheruku, R.; Kim, J.H. P-Type Dye-Sensitized Solar Cells: Enhanced Performance with a NiO Compact Blocking Layer. *Synth. Met.*, **2016**, *217*, 314–321.
- [57] Huang, Z.; Zeng, X.; Wang, H.; Zhang, W.; Li, Y.; Wang, M.; Cheng, Y.-B.; Chen, W. Enhanced Performance of P-Type Dye Sensitized Solar Cells Based on Mesoporous Ni_{1-x}MgxO Ternary Oxide Films. *RSC Adv*, **2014**, *4*, 60670–60674.
- [58] Wang, H.-T.; Mishra, D.K.; Chen, P.; Ting, J.-M. P-Type Dye-Sensitized Solar Cell Based on Nickel Oxide Photocathode with or without Li Doping. *J. Alloys Compd.*, **2014**, *584*, 142–147.
- [59] Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. P-Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of CuAlO₂. *Nature*, **1997**, *389*, 939–942.
- [60] Yu, M.; Draskovic, T.I.; Wu, Y. Cu(I)-Based Delafossite Compounds as Photocathodes in P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys Chem Chem Phys*, **2014**, *16*, 5026–5033.
- [61] Renaud, A.; Chavillon, B.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Pauporté, T.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. CuGaO₂: A Promising Alternative for NiO in P-Type Dye Solar Cells. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 14353–14356.
- [62] Nattestad, A.; Zhang, X.; Bach, U.; Cheng, Y.-B. Dye-Sensitized CuAlO₂ Photocathodes for Tandem Solar Cell Applications. *J. Photonics Energy*, **2011**, *1*, 11103.
- [63] Jiang, T.; Bujoli-Doeuff, M.; Farre, Y.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Gautron, E.; Boujtita, M.; Cario, L.; Odobel, F.; Jobic, S. Copper Borate as a Photocathode in P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 1549–1553.
- [64] Renaud, A.; Cario, L.; Deniard, P.; Gautron, E.; Rocquefelte, X.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F.; Jobic, S. Impact of Mg Doping on Performances of CuGaO₂ Based P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 54–59.

- [65] Xu, Z.; Xiong, D.; Wang, H.; Zhang, W.; Zeng, X.; Ming, L.; Chen, W.; Xu, X.; Cui, J.; Wang, M.; Powar, S.; Bach, U.; Cheng, Y.-B. Remarkable Photocurrent of P-Type Dye-Sensitized Solar Cell Achieved by Size Controlled CuGaO₂ Nanoplates. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 2968–2976.
- [66] Xiong, D.; Zhang, W.; Zeng, X.; Xu, Z.; Chen, W.; Cui, J.; Wang, M.; Sun, L.; Cheng, Y.-B. Enhanced Performance of P-Type Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ultrasmall Mg-Doped CuCrO₂ Nanocrystals. *ChemSusChem*, **2013**, *6*, 1432–1437.
- [67] Langmar, O.; Ganivet, C.R.; Lennert, A.; Costa, R.D.; de la Torre, G.; Torres, T.; Guldi, D.M. Combining Electron-Accepting Phthalocyanines and Nanorod-like CuO Electrodes for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2015**, *54*, 7688–7692.
- [68] Sumikura, S.; Mori, S.; Shimizu, S.; Usami, H.; Suzuki, E. Photoelectrochemical Characteristics of Cells with Dyed and Undyed Nanoporous P-Type Semiconductor CuO Electrodes. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **2008**, *194*, 143–147.
- [69] Renaud, A.; Cario, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Odobel, F.; Jobic, S. The First Dye-Sensitized Solar Cell with P-Type LaOCuS Nanoparticles as a Photocathode. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 60148–60151.
- [70] Bai, J.; Xu, X.; Xu, L.; Cui, J.; Huang, D.; Chen, W.; Cheng, Y.; Shen, Y.; Wang, M. Potassium-Doped Zinc Oxide as Photocathode Material in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, **2013**, *6*, 622–629.
- [71] Shi, Z.; Lu, H.; Liu, Q.; Deng, K.; Xu, L.; Zou, R.; Hu, J.; Bando, Y.; Golberg, D.; Li, L. NiCo₂O₄ Nanostructures as a Promising Alternative for NiO Photocathodes in P-Type Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency. *Energy Technol.*, **2014**, *2*, 517–521.
- [72] Huang, Z.; He, M.; Yu, M.; Click, K.; Beauchamp, D.; Wu, Y. Dye-Controlled Interfacial Electron Transfer for High-Current Indium Tin Oxide Photocathodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 6857–6861.
- [73] Fernando, C.A.N.; Priyankara, W.T.C.; Dharmadasa, I.M. Photocurrent Enhancement of Interlocked LB Film Dye Layers in a P-CuSCN Sensitized Photoelectrochemical Cell. *Renew. Energy*, **2002**, *25*, 69–79.
- [74] Fernando, C.A.N.; Kumarawadu, I.; Takahashi, K.; Kitagawa, A.; Suzuki, M. Crystal Violet Dye-Sensitized Photocurrent by Participation of Surface States on P-CuSCN Photocathode. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1999**, *58*, 337–347.
- [75] Chen, K.J.; Laurent, A.D.; Boucher, F.; Odobel, F.; Jacquemin, D. Determining the Most Promising Anchors for CuSCN: Ab Initio Insights towards P-Type DSSCs. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 2217–2227.
- [76] Iwamoto, T.; Ogawa, Y.; Sun, L.; White, M.S.; Glowacki, E.D.; Scharber, M.C.; Sariciftci, N.S.; Manseki, K.; Sugiura, T.; Yoshida, T. Electrochemical Self-Assembly of Nanostructured CuSCN/Rhodamine B Hybrid Thin Film and Its Dye-Sensitized Photocathodic Properties. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces*, **2014**, *118*, 16581–16590.
- [77] O'Regan, B.; Schwartz, D.T. Large Enhancement in Photocurrent Efficiency Caused by UV Illumination of the Dye-Sensitized Heterojunction TiO₂/RuLL'NCS/CuSCN: Initiation and Potential Mechanisms. *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1501–1509.
- [78] Choi, D.; Rowley, J.G.; Parkinson, B.A. Dye Sensitization of N and P Type Gallium Phosphide Photoelectrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, *159*, H846–H852.
- [79] Odobel, F.; Pellegrin, Y.; Anne, F.B.; Jacquemin, D. Molecular Engineering of Efficient Dyes for P-Type Semiconductor Sensitization. In *High-Efficiency Solar Cells: Physics, Materials, and Devices*; Wang, X.; Wang, M.Z., Eds.; Springer International Publishing: Cham, **2014**; pp. 215–246.
- [80] Yen, Y.-S.; Chen, W.-T.; Hsu, C.-Y.; Chou, H.-H.; Lin, J.T.; Yeh, M.-C.P. Arylamine-Based Dyes for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 4930–4933.

- [81] Chang, C.-H.; Chen, Y.-C.; Hsu, C.-Y.; Chou, H.-H.; Lin, J.T. Squaraine-Arylamine Sensitizers for Highly Efficient P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 4726–4729.
- [82] Alemu, G.; Cui, J.; Cao, K.; Li, J.; Shen, Y.; Wang, M. Investigation of the Regeneration Kinetics of Organic Dyes with Pyridine Ring Anchoring Groups by Scanning Electrochemical Microscopy. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 51374–51380.
- [83] Cui, J.; Lu, J.; Xu, X.; Cao, K.; Wang, Z.; Alemu, G.; Yuang, H.; Shen, Y.; Xu, J.; Cheng, Y.; Wang, M. Organic Sensitizers with Pyridine Ring Anchoring Group for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 16433–16440.
- [84] Warnan, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Zhang, L.; Brown, A.; Hammarström, L.; Jacquemin, D.; Odobel, F. Acetylacetone Anchoring Group for NiO-Based Dye-Sensitized Solar Cell. *Dyes Pigments*, **2014**, *105*, 174–179.
- [85] Pellegrin, Y.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Renaud, A.; Chavillon, B.; Szuwarski, N.; Boujtita, M.; Cario, L.; Jobic, S.; Jacquemin, D.; Odobel, F. Ruthenium Polypyridine Complexes as Sensitizers in NiO Based P-Type Dye-Sensitized Solar Cells: Effects of the Anchoring Groups. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **2011**, *219*, 235–242.
- [86] Gennari, M.; Légalité, F.; Zhang, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Fortage, J.; Brown, A.M.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N.; Boujtita, M.; Jacquemin, D.; Hammarström, L.; Odobel, F. Long-Lived Charge Separated State in NiO-Based P-Type Dye-Sensitized Solar Cells with Simple Cyclometalated Iridium Complexes. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 2254–2258.
- [87] Hao, Y.; Wood, C.J.; Clark, C.A.; Calladine, J.A.; Horvath, R.; Hanson-Heine, M.W.D.; Sun, X.-Z.; Clark, I.P.; Towrie, M.; George, M.W.; Yang, X.; Sun, L.; Gibson, E.A. Can Aliphatic Anchoring Groups Be Utilised with Dyes for P-Type Dye Sensitized Solar Cells? *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 7708–7719.
- [88] Maufroy, A.; Favereau, L.; Anne, F.B.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Hissler, M.; Jacquemin, D.; Odobel, F. Synthesis and Properties of Push–pull Porphyrins as Sensitizers for NiO Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 3908–3917.
- [89] Mori, S.; Fukuda, S.; Sumikura, S.; Takeda, Y.; Tamaki, Y.; Suzuki, E.; Abe, T. Charge-Transfer Processes in Dye-Sensitized NiO Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 16134–16139.
- [90] Ameline, D.; Diring, S.; Farre, Y.; Pellegrin, Y.; Naponiello, G.; Blart, E.; Charrier, B.; Dini, D.; Jacquemin, D.; Odobel, F. Isoindigo Derivatives for Application in P-Type Dye Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 85530–85539.
- [91] Favereau, L.; Warnan, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Jacquemin, D.; Odobel, F. Diketopyrrolopyrrole Derivatives for Efficient NiO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem Commun Camb*, **2013**, *49*, 8018–8020.
- [92] Li, H.-B.; Zhang, J.; Wu, Y.; Jin, J.-L.; Duan, Y.-A.; Su, Z.-M.; Geng, Y. Theoretical Study and Design of Triphenylamine-Malononitrile-Based P-Type Organic Dyes with Different π -Linkers for Dyes-Sensitized Solar Cells. *Dyes Pigments*, **2014**, *108*, 106–114.
- [93] Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Design of an Organic Chromophore for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8570–8571.
- [94] Wood, C.J.; Cheng, M.; Clark, C.A.; Horvath, R.; Clark, I.P.; Hamilton, M.L.; Towrie, M.; George, M.W.; Sun, L.; Yang, X.; Gibson, E.A. Red-Absorbing Cationic Acceptor Dyes for Photocathodes in Tandem Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 16536–16546.
- [95] Wu, F.; Zhu, L.; Zhao, S.; Song, Q.; Yang, C. Engineering of Organic Dyes for Highly Efficient P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes Pigments*, **2016**, *124*, 93–100.

- [96] Gibson, E.; Berlinguette, C.P.; Elliott, P.; Robson, K.; Wood, C.J. Novel Triphenylamine-Modified Ruthenium(II) Terpyridine Complexes for Nickel Oxide-Based Cathodic Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.*, **2013**, *4*, 5782–5791.
- [97] Lyu, S.; Farré, Y.; Ducasse, L.; Pellegrin, Y.; Toupance, T.; Olivier, C.; Odobel, F. Push-pull Ruthenium Diacetylide Complexes: New Dyes for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv*, **2016**, *6*, 19928–19936.
- [98] Sinopoli, A.; Wood, C.J.; Gibson, E.A.; Elliott, P.I.P. Hybrid Cyclometalated Iridium Coumarin Complex as a Sensitizer of Both N- and P-Type DSSCs. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *2016*, 2887–2890.
- [99] Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E.A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. Synthesis and Mechanistic Studies of Organic Chromophores with Different Energy Levels for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 4738–4748.
- [100] He, M.; Ji, Z.; Huang, Z.; Wu, Y. Molecular Orbital Engineering of a Panchromatic Cyclometalated Ru(II) Dye for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 16518–16525.
- [101] Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. Improved Photon-to-Current Conversion Efficiency with a Nanoporous P-Type NiO Electrode by the Use of a Sensitizer-Acceptor Dyad. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 1721–1728.
- [102] Gibson, E.A.; Smeigh, A.L.; Le Pleux, L.; Hammarström, L.; Odobel, F.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Cobalt Polypyridyl-Based Electrolytes for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 9772–9779.
- [103] Powar, S.; Daeneke, T.; Ma, M.T.; Fu, D.; Duffy, N.W.; Gotz, G.; Weidelener, M.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Spiccia, L.; Bach, U. Highly Efficient P-Type Dye-Sensitized Solar Cells Based on tris(1,2-diaminoethane)cobalt(II)/(III) Electrolytes. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2013**, *52*, 602–605.
- [104] Xu, X.; Zhang, B.; Cui, J.; Xiong, D.; Shen, Y.; Chen, W.; Sun, L.; Cheng, Y.; Wang, M. Efficient P-Type Dye-Sensitized Solar Cells Based on Disulfide/thiolate Electrolytes. *Nanoscale*, **2013**, *5*, 7963–7969.
- [105] Nogueira, A.F.; Durrant, J.R.; De Paoli, M.A. Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Employing a Polymer Electrolyte. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 826–830.
- [106] Ye, M.; Wen, X.; Wang, M.; Icozzia, J.; Zhang, N.; Lin, C.; Lin, Z. Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells: From Photoanodes, Sensitizers and Electrolytes to Counter Electrodes. *Mater. Today*, **2015**, *18*, 155–162.
- [107] Su'ait, M.S.; Rahman, M.Y.A.; Ahmad, A. Review on Polymer Electrolyte in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). *Sol. Energy*, **2015**, *115*, 452–470.
- [108] Zhang, L.; Boschloo, G.; Hammarström, L.; Tian, H. Solid State P-Type Dye-Sensitized Solar Cells: Concept, Experiment and Mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 5080–5085.
- [109] Kay, A.; Grätzel, M. Low Cost Photovoltaic Modules Based on Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide and Carbon Powder. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1996**, *44*, 99–117.
- [110] Saito, Y.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. Application of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) to Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Lett.*, **2002**, *31*, 1060–1061.
- [111] Song, D.; Cui, P.; Zhao, X.; Li, M.; Chu, L.; Wang, T.; Jiang, B. Tungsten Trioxide Nanoplate Array Supported Platinum as a Highly Efficient Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanoscale*, **2015**, *7*, 5712–5718.

- [112] Farnum, D.G.; Mehta, G.; Moore, G.G.I.; Siegal, F.P. Attempted Reformatskii Reaction of Benzonitrile, 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-C]pyrrole. A Lactam Analogue of Pentalene. *Tetrahedron Lett.*, **1974**, *15*, 2549–2552.
- [113] Grzybowski, M.; Gryko, D.T. Diketopyrrolopyrroles: Synthesis, Reactivity, and Optical Properties. *Adv. Opt. Mater.*, **2015**, *3*, 280–320.
- [114] Grandidier, Y.; Riegler, A.; Ruf, K.; Schlatter, U.; Deno, T. Pigments Having Improved Colouristic Properties and Process for Their Preparation. WO0104215 (A2), January 18, **2001**.
- [115] Kaur, M.; Choi, D.H. Diketopyrrolopyrrole: Brilliant Red Pigment Dye-Based Fluorescent Probes and Their Applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *44*, 58–77.
- [116] Nielsen, C.B.; Turbiez, M.; McCulloch, I. Recent Advances in the Development of Semiconducting DPP-Containing Polymers for Transistor Applications. *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1859–1880.
- [117] Li, Y.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W. High Mobility Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Organic Semiconductor Materials for Organic Thin Film Transistors and Photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 1684–1710.
- [118] Kim, J.-H.; Lee, M.; Yang, H.; Hwang, D.-H. A High Molecular Weight Triisopropylsilylethynyl (TIPS)-Benzodithiophene and Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymer for High Performance Organic Photovoltaic Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 6348–6352.
- [119] Chandran, D.; Lee, K.-S. Diketopyrrolopyrrole: A Versatile Building Block for Organic Photovoltaic Materials. *Macromol. Res.*, **2013**, *21*, 272–283.
- [120] Karsten, B.P.; Bijleveld, J.C.; Janssen, R.A.J. Diketopyrrolopyrroles as Acceptor Materials in Organic Photovoltaics. *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 1554–1559.
- [121] Li, W.; Kelchtermans, M.; Wienk, M.M.; Janssen, R.A.J. Effect of Structure on the Solubility and Photovoltaic Properties of Bis-Diketopyrrolopyrrole Molecules. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 15150–15157.
- [122] Guo, F.; Liu, X.; Ding, Y.; Kong, F.; Chen, W.; Zhou, L.; Dai, S. Broad Spectral-Response Organic D-A- π -A Sensitizer with Pyridine-Diketopyrrolopyrrole Unit for Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 13433–13441.
- [123] Tang, J.; Qu, S.; Hu, J.; Wu, W.; Hua, J. A New Organic Dye Bearing Aldehyde Electron-Withdrawing Group for Dye-Sensitized Solar Cell. *Sol. Energy*, **2012**, *86*, 2306–2311.
- [124] Holcombe, T.W.; Yum, J.-H.; Yoon, J.; Gao, P.; Marszalek, M.; Censo, D.D.; Rakstys, K.; Nazeeruddin, M.K.; Graetzel, M. A Structural Study of DPP-Based Sensitizers for DSC Applications. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 10724–10726.
- [125] Yum, J.-H.; Holcombe, T.W.; Kim, Y.; Yoon, J.; Rakstys, K.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. Towards High-Performance DPP-Based Sensitizers for DSC Applications. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 10727–10729.
- [126] Holcombe, T.W.; Yum, J.-H.; Kim, Y.; Rakstys, K.; Grätzel, M. Diketopyrrolopyrrole-Based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications: Anchor Engineering. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 13978–13983.
- [127] Warnan, J.; Favereau, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Jacquemin, D.; Odobel, F. A Compact Diketopyrrolopyrrole Dye as Efficient Sensitizer in Titanium Dioxide Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **2011**, *226*, 9–15.

- [128] Narayanaswamy, K.; Tiwari, A.; Mondal, I.; Pal, U.; Niveditha, S.; Bhanuprakash, K.; Singh, S.P. Dithiafulvalene Functionalized Diketopyrrolopyrrole Based Sensitizers for Efficient Hydrogen Production. *Phys Chem Chem Phys*, **2015**, *17*, 13710–13718.
- [129] Weidelener, M.; Mishra, A.; Nattestad, A.; Powar, S.; Mozer, A.J.; Mena-Osteritz, E.; Cheng, Y.-B.; Bach, U.; Bäuerle, P. Synthesis and Characterization of Perylene–bithiophene–triphenylamine Triads: Studies on the Effect of Alkyl-Substitution in P-Type NiO Based Photocathodes. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 7366–7379.
- [130] Chung, K.; Kwon, M.S.; Leung, B.M.; Wong-Foy, A.G.; Kim, M.S.; Kim, J.; Takayama, S.; Gierschner, J.; Matzger, A.J.; Kim, J. Shear-Triggered Crystallization and Light Emission of a Thermally Stable Organic Supercooled Liquid. *ACS Cent. Sci.*, **2015**, *1*, 94–102.
- [131] Rabindranath, A.R.; Zhu, Y.; Heim, I.; Tieke, B. Red Emitting N-Functionalized Poly(1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-C]pyrrole) (Poly-DPP): A Deeply Colored Polymer with Unusually Large Stokes Shift. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8250–8256.
- [132] Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyauchi, N. Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters. *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508–7510.
- [133] Montes, V.A.; Pohl, R.; Shinar, J.; Anzenbacher, P., Jr. Effective Manipulation of the Electronic Effects and Its Influence on the Emission of 5-Substituted tris(8-Quinolinolate) aluminum(III) Complexes. *Chemistry*, **2006**, *12*, 4523–4535.
- [134] Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Torregiani, E.; Bartoli, G.; Bosco, M.; Sambri, L. Selective Deprotection of N-Boc-Protected Tert-Butyl Ester Amino Acids by the CeCl₃·7H₂O–NaI System in Acetonitrile. *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 4430–4432.
- [135] Bhosale, S.V.; Jani, C.H.; Langford, S.J. Chemistry of Naphthalene Diimides. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 331–342.
- [136] Qu, S.; Tian, H. Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Materials for Organic Photovoltaics. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3039–3051.
- [137] Boschloo, G.; Gibson, E.A.; Hagfeldt, A. Photomodulated Voltammetry of Iodide/Triiodide Redox Electrolytes and Its Relevance to Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 3016–3020.
- [138] Li, L.; Gibson, E.A.; Qin, P.; Boschloo, G.; Gorlov, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Double-Layered NiO Photocathodes for P-Type DSSCs with Record IPCE. *Adv Mater*, **2010**, *22*, 1759–1762.
- [139] Gennari, M.; Légalité, F.; Zhang, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Fortage, J.; Brown, A.M.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N.; Boujtita, M.; Jacquemin, D.; Hammarström, L.; Odobel, F. Long-Lived Charge Separated State in NiO-Based P-Type Dye-Sensitized Solar Cells with Simple Cyclometalated Iridium Complexes. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 2254–2258.
- [140] Imahori, H.; Kang, S.; Hayashi, H.; Haruta, M.; Kurata, H.; Isoda, S.; Canton, S.E.; Infahsaeng, Y.; Kathiravan, A.; Pascher, T.; Chábera, P.; Yartsev, A.P.; Sundström, V. Photoinduced Charge Carrier Dynamics of Zn–Porphyrin–TiO₂ Electrodes: The Key Role of Charge Recombination for Solar Cell Performance. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 3679–3690.
- [141] Cazzanti, S.; Caramori, S.; Argazzi, R.; Elliott, C.M.; Bignozzi, C.A. Efficient Non-Corrosive Electron-Transfer Mediator Mixtures for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9996–9997.
- [142] Nusbaumer, H.; Zakeeruddin, S.M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M. An Alternative Efficient Redox Couple for the Dye-Sensitized Solar Cell System. *Chem. – Eur. J.*, **2003**, *9*, 3756–3763.

- [143] Wang, J.; Zhao, Y.; Zhuo, K.; Lin, R. Viscosity Properties of Electrolytes in Propylene Carbonate Based Lithium Battery Electrolyte Solutions. *Z. Für Phys. ChemieInternational J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *217*, 637–652.
- [144] Rana, D.S.; Gill, D.S.; Chauhan, M.S.; Gupta, R. Isentropic Compressibility Studies of Some Salts in Acetonitrile + N,N-Dimethylacetamide Mixtures at 298 K. *Z. Für Phys. Chem. Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *225*, 421–426.
- [145] Feldt, S.M.; Gibson, E.A.; Gabrielsson, E.; Sun, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 16714–16724.
- [146] Polander, L.E.; Yella, A.; Teuscher, J.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B.F.E.; Ashari Astani, N.; Gao, P.; Moser, J.-E.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M.K.; Frey, J. Unravelling the Potential for Dithienopyrrole Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 2642–2648.
- [147] Gimbert-Suriñach, C.; Albero, J.; Stoll, T.; Fortage, J.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Palomares, E.; Llobet, A. Efficient and Limiting Reactions in Aqueous Light-Induced Hydrogen Evolution Systems Using Molecular Catalysts and Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 7655–7661.
- [148] Thoi, V.S.; Sun, Y.; Long, J.R.; Chang, C.J. Complexes of Earth-Abundant Metals for Catalytic Electrochemical Hydrogen Generation under Aqueous Conditions. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2388–2400.
- [149] Mikroyannidis, J.A.; Kabanakis, A.N.; Sharma, S.S.; Sharma, G.D. A Simple and Effective Modification of PCBM for Use as an Electron Acceptor in Efficient Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 746–755.
- [150] Tamayo, A.B.; Tantiwivat, M.; Walker, B.; Nguyen, T.-Q. Design, Synthesis, and Self-Assembly of Oligothiophene Derivatives with a Diketopyrrolopyrrole Core. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15543–15552.
- [151] Huo, L.; Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Jiang, Y.; Chen, T.L.; Yang, Y. Bandgap and Molecular Level Control of the Low-Bandgap Polymers Based on 3,6-Dithiophen-2-Yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-C]pyrrole-1,4-Dione toward Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6564–6571.
- [152] Liu, S.-Y.; Shi, M.-M.; Huang, J.-C.; Jin, Z.-N.; Hu, X.-L.; Pan, J.-Y.; Li, H.-Y.; Jen, A.K.Y.; Chen, H.-Z. C–H Activation: Making Diketopyrrolopyrrole Derivatives Easily Accessible. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 2795–2805.
- [153] Gorelsky, S.I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. Analysis of the Palladium-Catalyzed (aromatic)C–H Bond Metalation-Deprotonation Mechanism Spanning the Entire Spectrum of Arenes. *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 658–668.
- [154] Kinzel, T.; Zhang, Y.; Buchwald, S.L. A New Palladium Precatalyst Allows for the Fast Suzuki–Miyaura Coupling Reactions of Unstable Polyfluorophenyl and 2-Heteroaryl Boronic Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 14073–14075.
- [155] Tan, H.; Peng, W.; Xiao, M.; Xu, C.; Nie, K.; Yu, J.; Wang, Y.; Liu, Y.; Zhu, W. Starburst Triphenylamine-Based Donor–Acceptor-Type Small Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, *2016*, 799–805.
- [156] Wang, Y.; Yang, L.; Zhang, J.; Li, R.; Zhang, M.; Wang, P. Altering the Self-Organization of Dyes on Titania with Dyeing Solvents to Tune the Charge-Transfer Dynamics of Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem*, **2014**, *15*, 1037–1042.

- [157] Nazeeruddin, M.K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16835–16847.
- [158] Sauvage, F.; Decoppet, J.D.; Zhang, M.; Zakeeruddin, S.M.; Comte, P.; Nazeeruddin, M.; Wang, P.; Grätzel, M. Effect of Sensitizer Adsorption Temperature on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc*, **2011**, *133*, 9304–9310.
- [159] Zhang, Q.-Q.; Jiang, K.-J.; Huang, J.-H.; Zhao, C.-W.; Zhang, L.-P.; Cui, X.-P.; Su, M.-J.; Yang, L.-M.; Song, Y.-L.; Zhou, X.-Q. A Push–pull Thienoquinoidal Chromophore for Highly Efficient P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 7695–7698.
- [160] Zhu, L.; Yang, H.; Zhong, C.; Li, C.M. Modified Triphenylamine-Dicyanovinyl-Based Donor-Acceptor Dyes with Enhanced Power Conversion Efficiency of P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. - Asian J.*, **2012**, *7*, 2791–2795.
- [161] Zhang, F.; Yu, P.; Shen, W.; Li, M.; He, R. Effect of “push–pull” Sensitizers with Modified Conjugation Bridges on the Performance of P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 64378–64386.
- [162] Liu, Z.; Li, W.; Topa, S.; Xu, X.; Zeng, X.; Zhao, Z.; Wang, M.; Chen, W.; Wang, F.; Cheng, Y.-B.; He, H. Fine Tuning of Fluorene-Based Dye Structures for High-Efficiency P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 10614–10622.
- [163] Sheibani, E.; Zhang, L.; Liu, P.; Xu, B.; Mijangos, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Kloo, L.; Tian, H. A Study of Oligothiophene–acceptor Dyes in P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 18165–18177.
- [164] Burschka, J.; Dualé, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. Tris(2-(1H-Pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as P-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc*, **2011**, *133*, 18042–18045.
- [165] Karamshuk, S.; Caramori, S.; Manfredi, N.; Salamone, M.; Ruffo, R.; Carli, S.; Bignozzi, C.; Abboto, A. Molecular Level Factors Affecting the Efficiency of Organic Chromophores for P-Type Dye Sensitized Solar Cells. *Energies*, **2016**, *9*, 33–40.
- [166] Weideler, M.; Powar, S.; Kast, H.; Yu, Z.; Boix, P.P.; Li, C.; Müllen, K.; Geiger, T.; Kuster, S.; Nüesch, F.; Bach, U.; Mishra, A.; Bäuerle, P. Synthesis and Characterization of Organic Dyes with Various Electron-Accepting Substituents for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. - Asian J.*, **2014**, *9*, 3251–3263.
- [167] Brisse, R. Synthesis of Push-Pull Compounds for the Sensitization of P-Type Semi-Conducting Oxides, **2015**.
- [168] Neto, B.A.D.; Lapis, A.A.M.; da Silva Júnior, E.N.; Dupont, J. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules. *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, *2013*, 228–255.
- [169] Patel, D.G.; Feng, F.; Ohnishi, Y.Y.; Abboud, K.A.; Hirata, S.; Schanze, K.S.; Reynolds, J.R. It Takes More than an Imine: The Role of the Central Atom on the Electron-Accepting Ability of Benzotriazole and Benzothiadiazole Oligomers. *J Am Chem Soc*, **2012**, *134*, 2599–2612.
- [170] Steckler, T.T.; Lee, M.J.; Chen, Z.; Fenwick, O.; Andersson, M.R.; Cacialli, F.; Sirringhaus, H. Multifunctional Materials for OFETs, LEFETs and NIR PLEDs. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 5133–5141.
- [171] Steckler, T.T.; Abboud, K.A.; Craps, M.; Rinzler, A.G.; Reynolds, J.R. Low Band Gap EDOT–benzobis(thiadiazole) Hybrid Polymer Characterized on near-IR Transmissive Single Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Chem. Commun.*, **2007**, 4904–4906.

- [172] Tam, T.L.; Li, H.; Wei, F.; Tan, K.J.; Kloc, C.; Lam, Y.M.; Mhaisalkar, S.G.; Grimsdale, A.C. One-Pot Synthesis of 4,8-dibromobenzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole. *Org Lett*, **2010**, *12*, 3340–3343.
- [173] Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. New Narrow-Bandgap Polymer Composed of Benzobis(1,2,5-Thiadiazole) and Thiophenes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6791–6792.
- [174] Dong, Y.; Cai, W.; Wang, M.; Li, Q.; Ying, L.; Huang, F.; Cao, Y. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-F]benzotriazole Based Narrow Band Gap Conjugated Polymers with Photocurrent Response up to 1.1 μm . *Org. Electron.*, **2013**, *14*, 2459–2467.
- [175] Wang, E.; Hou, L.; Wang, Z.; Hellström, S.; Mammo, W.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M.R. Small Band Gap Polymers Synthesized via a Modified Nitration of 4,7-Dibromo-2,1,3-Benzothiadiazole. *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 4470–4473.
- [176] Tanimoto, A.; Yamamoto, T. Nickel-2,2'-Bipyridyl and Palladium-Triphenylphosphine Complex Promoted Synthesis of New π -Conjugated Poly(2-Hexylbenzotriazole)s and Characterization of the Polymers. *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 1818–1823.
- [177] Wang, M.; Chamberland, N.; Breau, L.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Marsan, B.; Zakeeruddin, S.M.; Grätzel, M. An Organic Redox Electrolyte to Rival Triiodide/iodide in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nat. Chem.*, **2010**, *2*, 385–389.
- [178] Zonghao, L.; Xiong, D.; Xu, X.; Arooj, Q.; Wang, H.; Yin, L.; Li, W.; Wu, H.; Zhao, Z.; Chen, W.; Wang, M.; Wang, F.; Cheng, Y.B.; He, H. Modulated Charge Injection in P-Type Dye-Sensitized Solar Cells Using Fluorene-Based Light Absorbers. *ACS Appl Mater Interfaces*, **2014**, *6*, 3448–3454.
- [179] Cremer, J.; Mena-Osteritz, E.; Pschierer, N.G.; Mullen, K.; Bauerle, P. Dye-Functionalized Head-to-Tail Coupled oligo(3-Hexylthiophenes)-Perylene-Oligothiophene Dyads for Photovoltaic Applications. *Org Biomol Chem*, **2005**, *3*, 985–995.
- [180] Kirschbaum, T.; Briehn, C.A.; Bäuerle, P. Efficient Solid-Phase Synthesis of Regioregular Head-to-Tail-Coupled oligo(3-Alkylthiophene)s up to a Dodecamer. *J. Chem. Soc. [Perkin 1]*, **2000**, 1211–1216.
- [181] Mee, S.P.; Lee, V.; Baldwin, J.E. Stille Coupling Made Easier-the Synergic Effect of copper(I) Salts and the Fluoride Ion. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2004**, *43*, 1132–1136.
- [182] Lindner, S.; Nieger, M.; Bräse, S. Stannylation and Stille Coupling of Base-Sensitive Tetrahydroxanthenes to Heteromeric Biaryls. *Adv. Synth. Catal.*, **2015**, *357*, 3303–3308.
- [183] Wu, F.; Liu, J.; Li, X.; Song, Q.; Wang, M.; Zhong, C.; Zhu, L. D-A-A-Type Organic Dyes for NiO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, *31*, 6850–6857.
- [184] Lee, D.H.; Lee, M.J.; Song, H.M.; Song, B.J.; Seo, K.D.; Pastore, M.; Anselmi, C.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M.; Kim, H.K. Organic Dyes Incorporating Low-Band-Gap Chromophores Based on π -Extended Benzothiadiazole for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes Pigments*, **2011**, *91*, 192–198.
- [185] Meyer, A.; Sigmund, E.; Luppertz, F.; Schnakenburg, G.; Gadaczek, I.; Bredow, T.; Jester, S.-S.; Höger, S. Syntheses and Properties of Thienyl-Substituted Dithienophenazines. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, *6*, 1180–1187.
- [186] Mann, J.R.; Gannon, M.K.; Fitzgibbons, T.C.; Detty, M.R.; Watson, D.F. Optimizing the Photocurrent Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells through the Controlled Aggregation of Chalcogenoxanthylum Dyes on Nanocrystalline Titania Films. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 13057–13061.

- [187] Salvatori, P.; Marotta, G.; Cinti, A.; Anselmi, C.; Mosconi, E.; De Angelis, F. Supramolecular Interactions of Chenodeoxycholic Acid Increase the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Cobalt Electrolyte. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 3874–3887.
- [188] Lim, J.; Kwon, Y.S.; Park, T. Effect of Coadsorbent Properties on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4147–4149.
- [189] Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. Effect of Additives on the Photovoltaic Performance of Coumarin-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *Langmuir*, **2004**, *20*, 4205–4210.
- [190] Bonomo, M.; Barbero, N.; Matteocci, F.; Carlo, A.D.; Barolo, C.; Dini, D. Beneficial Effect of Electron-Withdrawing Groups on the Sensitizing Action of Squaraines for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 16340–16353.
- [191] Zhu, L.; Yang, H.B.; Zhong, C.; Li, C.M. Rational Design of Triphenylamine Dyes for Highly Efficient P-Type Dye Sensitized Solar Cells. *Dyes Pigments*, **2014**, *105*, 97–104.
- [192] Haque, S.A.; Handa, S.; Peter, K.; Palomares, E.; Thelakkat, M.; Durrant, J.R. Supramolecular Control of Charge Transfer in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Towards a Quantitative Structure–Function Relationship. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5740–5744.
- [193] Chaurasia, S.; Hsu, C.-Y.; Chou, H.-H.; Lin, J.T. Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of pyridal[2,1,3]thiadiazole Based Organic Dyes for Dye Sensitized Solar Cells. *Org. Electron.*, **2014**, *15*, 378–390.
- [194] Li, H.; Koh, T.M.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.G.; Grimsdale, A.C. New Donor– π –acceptor Sensitizers Containing 5H-[1,2,5]thiadiazolo [3,4-F]isoindole-5,7(6H)-Dione and 6H-pyrrolo[3,4-G]quinoxaline-6,8(7H)-Dione Units. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2409–2411.
- [195] Cui, Y.; Wu, Y.; Lu, X.; Zhang, X.; Zhou, G.; Miapheh, F.B.; Zhu, W.; Wang, Z.-S. Incorporating Benzotriazole Moiety to Construct D–A– π –A Organic Sensitizers for Solar Cells: Significant Enhancement of Open-Circuit Photovoltage with Long Alkyl Group. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 4394–4401.
- [196] Liang, Y.; Peng, B.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. Triphenylamine-Based Dyes Bearing Functionalized 3,4-Propylenedioxythiophene Linkers with Enhanced Performance for Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 1204–1207.
- [197] Click, K.A.; Beauchamp, D.R.; Huang, Z.; Chen, W.; Wu, Y. Membrane-Inspired Acidically Stable Dye-Sensitized Photocathode for Solar Fuel Production. *J Am Chem Soc*, **2016**, *138*, 1174–1179.
- [198] Ji, Z.; He, M.; Huang, Z.; Ozkan, U.; Wu, Y. Photostable P-Type Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells for Water Reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 11696–11699.
- [199] Wang, Z.; Nayak, P.K.; Caraveo-Frescas, J.A.; Alshareef, H.N. Recent Developments in P-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices. *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 3831–3892.
- [200] Li, C.; Wonneberger, H. Perylene Imides for Organic Photovoltaics: Yesterday, Today, and Tomorrow. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 613–636.
- [201] Nagao, Y. Synthesis and Properties of Perylene Pigments. *Prog. Org. Coat.*, **1997**, *31*, 43–49.
- [202] Fortage, J.; Séverac, M.; Houarner-Rassin, C.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F. Synthesis of New Perylene Imide Dyes and Their Photovoltaic Performances in Nanocrystalline TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **2008**, *197*, 156–169.

- [203] Odobel, F.; Séverac, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Fosse, C.; Cannizzo, C.; Mayer, C.R.; Elliott, K.J.; Harriman, A. Coupled Sensitizer–Catalyst Dyads: Electron-Transfer Reactions in a Perylene–Polyoxometalate Conjugate. *Chem. – Eur. J.*, **2009**, *15*, 3130–3138.
- [204] Boixel, J.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Perin, N.; Chiorboli, C.; Fracasso, S.; Ravaglia, M.; Scandola, F. Hole-Transfer Dyads and Triads Based on Perylene Monoimide, Quaterthiophene, and Extended Tetrathiafulvalene. *Chem. – Eur. J.*, **2010**, *16*, 9140–9153.
- [205] López-Banet, L.; Santana, M.D.; García, G.; Piernas, M.J.; García, L.; Pérez, J.; Calderón-Casado, A.; Barandika, G. Crystal Structures and Spectroscopic and Theoretical Properties of Pentacoordinate Nickel(II) Complexes Containing Tris(pyrazolyl)borate and Quinolate Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *2013*, 4280–4290.
- [206] Das, B.; Crans, D.C.; Baruah, J.B. Cation Exchange, Solvent Free Synthesis and Packing Patterns of Quinolinium nickel(II) Dipicolinates. *Inorganica Chim. Acta*, **2013**, *408*, 204–208.
- [207] Gabrielsson, E.; Tian, H.; Eriksson, S.K.; Gao, J.; Chen, H.; Li, F.; Oscarsson, J.; Sun, J.; Rensmo, H.; Kloo, L.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Dipicolinic Acid: A Strong Anchoring Group with Tunable Redox and Spectral Behavior for Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 3858–3861.
- [208] Zhang, L.; Cole, J.M. Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 3427–3455.
- [209] Pujari, S.P.; Scheres, L.; Marcelis, A.T.M.; Zuilhof, H. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 6322–6356.
- [210] Tomizaki, K.; Thamyongkit, P.; Loewe, R.S.; Lindsey, J.S. Practical Synthesis of Perylene-Monoimide Building Blocks That Possess Features Appropriate for Use in Porphyrin-Based Light-Harvesting Arrays. *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 1191–1207.
- [211] Fuller, M.J.; Wasielewski, M.R. Photorefractivity in Nematic Liquid Crystals Using a Donor–Acceptor Dyad with a Low-Lying Excited Singlet State for Charge Generation. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 7216–7219.
- [212] Gosztola, D.; Niemczyk, M.P.; Wasielewski, M.R. Picosecond Molecular Switch Based on Bidirectional Inhibition of Photoinduced Electron Transfer Using Photogenerated Electric Fields. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5118–5119.
- [213] Takalo, H.; Kankare, J.; Lund, H.; Makmur, L.; Norrestam, R. Synthesis of Dimethyl and Diethyl 4-(Phenylethynyl)-2,6-Pyridinedicarboxylate. *Acta Chem. Scand.*, **1987**, *41b*, 219–221.
- [214] Latva, M.; Takalo, H.; Simberg, K.; Kankare, J. Enhanced Eu(III) Ion Luminescence and Efficient Energy Transfer between Lanthanide Chelates within the Polymeric Structure in Aqueous Solutions. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1995**, 995–999.
- [215] Takalo, H.; Pasanen, P.; Kankare, J.; Undheim, K.; Wittman, G.; Gera, L.; Bartók, M.; Pelczer, I.; Dombi, G. Synthesis of 4-(Phenylethynyl)-2,6-bis[N,N-Bis(carboxymethyl)aminomethyl]pyridine. *Acta Chem. Scand.*, **1988**, *42b*, 373–377.
- [216] Takalo, H.; Hänninen, E.; Kankare, J. Luminescence of Europium(III) Chelates with 4-(Arylethynyl)pyridines as Ligands. *Helv. Chim. Acta*, **1993**, *76*, 877–883.
- [217] Olivier, J.-H.; Harrowfield, J.; Ziessel, R. 3-Substituted-2,4-Pentanedionates: Ligands for Photoactive Supramolecular Assemblies. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11176–11188.
- [218] Jiang, Y.; Wu, N.; Wu, H.; He, M. An Efficient and Mild CuI/ L-Proline-Catalyzed Arylation of Acetylacetone or Ethyl Cyanoacetate. *Synlett*, **2005**, *18*, 2731–2734.

- [219] Olivier, J.-H.; Haefele, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R. Borondipyrromethene Dyes with Pentane-2,4-Dione Anchors. *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 408–411.
- [220] Sazanovich, I.V.; Balakumar, A.; Muthukumaran, K.; Hindin, E.; Kirmaier, C.; Diers, J.R.; Lindsey, J.S.; Bocian, D.F.; Holten, D. Excited-State Energy-Transfer Dynamics of Self-Assembled Imine-Linked Porphyrin Dyads. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6616–6628.
- [221] Stork, G.; McMurry, J.E. Stereospecific Total Synthesis of Steroids via Isoxazole Annulation. DI-D-Homotestosterone and DI-Progesterone. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 5464–5465.
- [222] Scott, J.W.; Saucy, G. Steroid Total Synthesis. V. (+)-Estr-4-Ene-3,17-Dione and (+)-13.β-Ethylgon-4-Ene-3,17-Dione. *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 1652–1658.
- [223] Natale, N.R. Selective Reduction of Isoxazoles with Samarium Diiodide. *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 5009–5012.
- [224] Buechi, G.; Vederas, J.C. Interchange of Functionality in Conjugated Carbonyl Compounds through Isoxazoles. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 9128–9132.
- [225] Nitta, M.; Kobayashi, T. Reductive Ring Opening of Isoxazoles with Mo(CO)₆ and Water. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, *15*, 877–878.
- [226] Nitta, M.; Higuchi, T. Mo(CO)₆-Induced N-O Bond Cleavage of Isoxazoles. A Convenient Route to Pyridin-4(1H)-Ones. *Heterocycles*, **1994**, *38*, 853–857.
- [227] Zhao, D.; Wang, R. Recent Developments in Metal Catalyzed Asymmetric Addition of Phosphorus Nucleophiles. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2095–2108.
- [228] Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. Stereoselective Synthesis of Vinylphosphonate. *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *21*, 3595–3598.
- [229] Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. A Novel Synthesis of Dialkyl Arenephosphonates. *Synthesis*, **2002**, *1981*, 56–57.
- [230] Kalek, M.; Stawinski, J. Pd(0)-Catalyzed Phosphorus–Carbon Bond Formation. Mechanistic and Synthetic Studies on the Role of the Palladium Sources and Anionic Additives. *Organometallics*, **2007**, *26*, 5840–5847.
- [231] Matta, S.K.; Kakiage, K.; Makuta, S.; Veamatahau, A.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Hanaya, M.; Tachibana, Y. Dye-Anchoring Functional Groups on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells: Comparison between Alkoxysilyl and Carboxyl Groups. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 28425–28434.
- [232] Kakiage, K.; Yamamura, M.; Fujimura, E.; Kyomen, T.; Unno, M.; Hanaya, M. High Performance of Si–O–Ti Bonds for Anchoring Sensitizing Dyes on TiO₂ Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells Evidenced by Using Alkoxysilylazobenzenes. *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 260–262.
- [233] Murata, M.; Suzuki, K.; Watanabe, S.; Masuda, Y. Synthesis of Arylsilanes via Palladium(0)-Catalyzed Silylation of Aryl Halides with Hydrosilane. *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 8569–8571.
- [234] Cheng, C.; Hartwig, J.F. Rhodium-Catalyzed Intermolecular C–H Silylation of Arenes with High Steric Regiocontrol. *Science*, **2014**, *343*, 853–857.
- [235] Murata, M.; Yamasaki, H.; Ueta, T.; Nagata, M.; Ishikura, M.; Watanabe, S.; Masuda, Y. Synthesis of Aryltriethoxysilanes via rhodium(I)-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Electrophiles with Triethoxysilane. *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 4087–4094.
- [236] Brennan, B.J.; Gust, D.; Brudvig, G.W. Organosilatrane Building Blocks. *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 1062–1064.

- [237] Murata, M.; Yamasaki, H.; Uogishi, K.; Watanabe, S.; Masuda, Y. Synthesis of Organosilatrane via Rhodium(I)-Catalyzed Silylation of Organic Iodides with Hydrosilatrane. *Synthesis*, **2007**, 2007, 2944–2946.
- [238] Chao, C.-C.; Leung, M.; Su, Y.O.; Chiu, K.-Y.; Lin, T.-H.; Shieh, S.-J.; Lin, S.-C. Photophysical and Electrochemical Properties of 1,7-Diaryl-Substituted Perylene Diimides. *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 4323–4331.
- [239] Martyński, T.; Hertmanowski, R.; Stolarski, R.; Bauman, D. Aggregates Formation by Perylene-like Dyes in Langmuir–Blodgett Films. *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 8834–8838.
- [240] Awada, H.; Medlej, H.; Blanc, S.; Delville, M.-H.; Hiorns, R.C.; Bousquet, A.; Dagron-Lartigau, C.; Billon, L. Versatile Functional poly(3-Hexylthiophene) for Hybrid Particles Synthesis by the Grafting onto Technique: Core@shell ZnO Nanorods. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **2014**, 52, 30–38.
- [241] Liu, S.; Ho, S.; Chen, Y.; So, F. Passivation of Metal Oxide Surfaces for High-Performance Organic and Hybrid Optoelectronic Devices. *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 2532–2539.
- [242] Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 6158–6170.
- [243] Yanai, T.; Tew, D.P.; Handy, N.C. A New Hybrid Exchange–correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 393, 51–57.
- [244] Le Bahers, T.; Adamo, C.; Ciofini, I. A Qualitative Index of Spatial Extent in Charge-Transfer Excitations. *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, 7, 2498–2506.
- [245] Jacquemin, D.; Bahers, T.L.; Adamo, C.; Ciofini, I. What Is the “best” Atomic Charge Model to Describe through-Space Charge-Transfer Excitations? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 5383–5388.
- [246] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2999–3094.
- [247] Shavaleev, N.M.; Adams, H.; Best, J.; Weinstein, J.A. Platinum (II) Phosphine Complexes with Acetylene Ligands Containing 1,4,5,8-Naphthalenediimide: Synthesis, Crystal Structure and Electrochemistry. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 921–925.
- [248] Lukas, A.S.; Bushard, P.J.; Wasielewski, M.R. Ultrafast Molecular Logic Gate Based on Optical Switching between Two Long-Lived Radical Ion Pair States. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2440–2441.
- [249] Redmore, N.P.; Rubtsov, I.V.; Therien, M.J. Synthesis, Electronic Structure, and Electron Transfer Dynamics of (Aryl)ethynyl-Bridged Donor–Acceptor Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8769–8778.
- [250] Zhu, H.; Huang, W.; Huang, Y.; Yang, J.; Wang, W. Narrow Band-Gap Donor–acceptor Copolymers Based on Diketopyrrolopyrrole and Diphenylethene: Synthesis, Characterization and Application in Field Effect Transistor. *Dyes Pigments*, **2016**, 127, 37–44.
- [251] Dong, Y.; Cai, W.; Hu, X.; Zhong, C.; Huang, F.; Cao, Y. Synthesis of Novel Narrow-Band-Gap Copolymers Based on [1,2,5]thiadiazolo[3,4-F]benzotriazole and Their Application in Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices. *Polymer*, **2012**, 53, 1465–1472.
- [252] Akkuratov, A.V.; Susarova, D.K.; Moskvina, Y.L.; Anokhin, D.V.; Chernyak, A.V.; Prudnov, F.A.; Novikov, D.V.; Babenko, S.D.; Troshin, P.A. A Strong Influence of the Positions of Solubilizing Alkyl Side Chains on Optoelectronic and Photovoltaic Properties of TTBTBT-Based Conjugated Polymers. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 1497–1506.

- [253] Tao, Y.; Zhang, K.; Zhang, Z.; Cheng, H.; Jiao, C.; Zhao, Y.; Xu, W. Enhanced Electrochromic Properties of Donor–acceptor Polymers via TiO₂ Composite. *Polymer*, **2016**, *91*, 98–105.
- [254] Grisorio, R.; De Marco, L.; Agosta, R.; Iacobellis, R.; Giannuzzi, R.; Manca, M.; Mastroianni, P.; Gigli, G.; Suranna, G.P. Enhancing Dye-Sensitized Solar Cell Performances by Molecular Engineering: Highly Efficient π -Extended Organic Sensitizers. *ChemSusChem*, **2014**, *7*, 2659–2669.
- [255] Ding, S.; Wang, W.-K.; Cao, Q.; Chu, W.-J.; Lan, L.-F.; Hu, W.-H.; Yang, Y.-S. Design, Synthesis and Biological Evaluation of LpxC Inhibitors with Novel Hydrophilic Terminus. *Chin. Chem. Lett.*, **2015**, *26*, 763–767.

Thèse de Doctorat

Yoann FARRE

Conception de nouveaux matériaux moléculaires pour l'élaboration de cellules photovoltaïques hybrides de type p à colorant

Résumé

Les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectif de contribuer au développement des cellules photovoltaïques hybrides employant un colorant organique pour sensibiliser un semi-conducteur de type p (NiO). Ces travaux de recherche ont porté sur la synthèse, l'étude théorique par des calculs DFT, les caractérisations physico-chimiques (absorption, émission, électrochimie et spectro-électrochimie) et les mesures photovoltaïques de sensibilisateurs innovants. Des modulations de structures sur la base du motif dicétopyrrolopyrrole (DPP) ont permis d'étudier l'influence d'une entité électrodonneuse ainsi que le rôle crucial de différents groupes électroaccepteurs sur la durée de vie de l'état à charges séparées ($\text{NiO}^+/\text{colorant}^-$) et sur les performances photovoltaïques. L'intensification et l'élargissement des bandes d'absorption de nouveaux colorants fondés sur cette même famille de sensibilisateur (DPP) ont accru considérablement la densité de courant.

L'étude de nouveaux matériaux organiques de type donneur-accepteur et l'application d'une stratégie employant deux groupes accepteurs successifs de forces croissantes ont été réalisées. Cette partie a mis en lumière la nécessité de développer de nouveaux groupes électrodonneurs et fonctions d'ancrage mieux adaptées aux p-DSSC.

Cette problématique a été abordée par la conception de colorants de type pérylène-monoimide dont la structure varie uniquement par la nature de la fonction d'ancrage. Ces colorants ont été testés dans des cellules sur des cathodes poreuses de NiO et de CuGaO_2 et ont pu montrer que la fonction hydroxyquinoline conduit à des performances photovoltaïques supérieures à la fonction acide carboxylique.

Mots clés

Cellule photovoltaïque - Colorant - Cellule solaire à colorant - NiO - Synthèse organique - Dicétopyrrolopyrrole - Molécule push-pull - fonction d'ancrage

Abstract

This thesis aims at contributing to the development of dye sensitized solar cells (DSSC) that are based on an organic dye and a p-type semi-conductor as photocathode such as NiO. In this context, these studies focus on the synthesis, the theoretical study by DFT calculations, the physicochemical characterizations (absorption and emission spectra, electrochemistry and spectroelectrochemistry) and photovoltaic characterizations of these innovative sensitizers. Structure modulations on a diketopyrrolopyrrole dye (DPP) investigate the influence of an electron-donating group and the crucial role of different electron-withdrawing groups on the lifetime of the charge separation state ($\text{NiO}^+/\text{dye}^-$) and on the photovoltaic performances. Enhancement and broadening of the absorption bands with new sensitizers have enabled to considerably increase the photocurrent density and to reach among the highest values reported in the literature with the best dyes.

Synthesis of new organic push-pull dyes and the application of a strategy using two successive electron-withdrawing groups of growing strengths have been realized. This part highlights the necessity to develop new electron-donating and anchoring groups for p-type dye sensitized solar cells.

This point issue was investigated in the final chapter of this thesis by the design of new perylene monoimide sensitizers, whose structures only differ by the nature of the anchoring group (CO_2H , acac, PO_3H_2 , hydroxyquinoline...). These dyes were investigated in DSSCs with porous cathode made of NiO or CuGaO_2 . It was shown that the binding group hydroxyquinoline gives higher photovoltaic performances than the classical carboxylic acid group.

Key Words

Dye Sensitized Solar Cell - NiO - organic synthesis - diketopyrrolopyrrole - anchoring group - push pull molecule - dye - perylene