

На правах рукописи



ЕЖОВ АРТЕМ ВИКТОРОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ
МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ КАК СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ
КОМПОНЕНТОВ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ
СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК (DSSC)**

02.00.10 – Биоорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва.

Научный руководитель:

Брагина Наталья Александровна

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет».

Официальные оппоненты:

Майзлиш Владимир Ефимович

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии тонкого органического синтеза федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Рогаткина Елена Юрьевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории механизмов реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, г. Черноголовка

Защита диссертации состоится «28» декабря 2020 г. в ____ на заседании диссертационного совета Д 212.131.06 на базе ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86, ауд. М-116.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» по адресу: 119454, Москва, проспект Вернадского, д. 78 и интернет-сайтах ВАК РФ <http://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» <https://www.mirea.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 года

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

 Ларкина Е. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ¹

Актуальность работы

Развитие энергетики без нанесения существенного ущерба окружающей среде требует значительного вовлечения альтернативных источников энергии. В последние десятилетия наблюдается значительный рост как потребления энергии, полученной с использованием фотовольтаических устройств, так и рост научных исследований в области фотоники, что привело к созданию новых поколений и типов светопреобразующих устройств.

Традиционные кремниевые фотоэлементы постепенно вытесняются органическими и гибридными солнечными элементами, к которым относятся и солнечные ячейки, сенсibilизированные красителем (dye-sensitized solar cell, DSSC), предложенные М. Гретцелем в 1991 году [*O'Regan B. et al // Nature. 1991, V.353: 737*]. Солнечные ячейки данного типа построены по биомиметическим принципам природных фотосинтезирующих структур. В этих устройствах используют тонкопленочные электроды с нанесенным слоем мезопористых оксидных полупроводников с широкой запрещенной зоной, например, диоксида титана. Поглощение света такими полупроводниками ограничено только УФ областью, поэтому их сенсibilизируют органическими красителями (сенсibilизаторами).

Принципиальной особенностью DSSC является разделение функций абсорбции света и переноса заряда между элементами ячейки. По аналогии с природной системой фотосинтеза органический краситель играет роль светособирающей антенны подобно производным хлорофилла в тилакоидных мембранах хлоропластов. За счет развитой поверхности мезопористого полупроводникового материала обеспечивается высокое число светопоглощающих молекул в единице объема. Перенос электрона происходит от возбуждаемого под действием света сенсibilизатора к полупроводниковому оксиду как эффективному акцептору электронов, затем генерируется поток электронов во внешнем контуре к катоду, на котором происходит восстановление окислителя в среде электролита, а он в свою очередь восстанавливает сенсibilизатор до основного состояния.

DSSC перспективны во многих аспектах и могут изготавливаться из дешёвых экологичных материалов, не требуя сложной аппаратуры при производстве. Солнечные ячейки данного типа эффективно поглощают излучение при разных углах падения света, демонстрируя эффективность даже при неблагоприятных погодных условиях; они в значительной степени устойчивы к температурным перепадам, долговечны и просты в эксплуатации. Однако, повсеместное применение таких устройств пока ограничено их относительно невысокой эффективностью по сравнению с традиционными кремниевыми элементами – по данным 2020 г. максимальная эффективность DSSC, подтвержденная независимыми испытательными центрами, составляет не более 12%.

Очевидно, что центральным элементом DSSC является сенсibilизатор. В связи с этим выбор типа и дизайн структуры красителя во многом определяют общую эффективность солнечной ячейки. Особое место среди перспективных для DSSC сенсibilизаторов занимают синтетические порфирины и фталоцианины, являющиеся структурными аналогами природного хлорофилла. Тетрапиррольные макроциклические соединения удовлетворяют большинству требований, предъявляемых к идеальному сенсibilизатору, и являются удобной синтетической платформой для осуществления широкого круга химических модификаций с целью придания молекуле заданных свойств.

¹ Список сокращений, использованных в автореферате: DSSC-сенсibilизированные красителем солнечные ячейки; МО – молекулярная орбиталь; ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь; НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь; DFT – теория функционала плотности; ВАХ – вольт-амперная характеристика; FTO – допированный фтором оксид олова; DDQ – 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон.

В последние годы, благодаря развитию компьютерных технологий, значительную роль в разработке новых материалов приобретают методы квантово-химического моделирования, которые находят применение и в дизайне молекулярной структуры сенсibilизаторов для DSSC [Ørnsø K.B. et al // *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2014, V.16: 16246]. Для их широкого внедрения необходимо накопление большого числа экспериментальных данных, отражающих корреляцию расчетных параметров с наблюдаемой на практике эффективностью работы сенсibilизатора.

При значительном многообразии сенсibilизаторов тетрапиррольной природы становятся актуальными вопросы систематизации данных по влиянию отдельных элементов структуры красителя на эффективность светопреобразующих устройств, а также проблемы рационального дизайна и синтеза новых красителей для DSSC совместно с использованием квантово-химического моделирования для предсказания требуемой структуры фотосенсibilизатора.

Цель работы: дизайн и синтез функционализированных порфириновых сенсibilизаторов, квантово-химическое моделирование и изучение фотоэлектрохимических свойств полученных соединений в составе тестовых светопреобразующих устройств.

Задачи:

- синтез и изучение спектральных свойств структурных серий цинковых комплексов мезо-арилпорфиринов А₄- и А₃В-типов, в которых варьируются периферические заместители: тип, количество и соотношение электронодонорных и якорных групп; количество и длина алкильных радикалов; тип и количество дополнительных хромофорных фрагментов;
- оптимизация молекулярной геометрии целевых соединений, визуализация распределения электронной плотности граничных молекулярных орбиталей (МО) и вычисление их энергии с применением компьютерного квантово-химического моделирования на основе теории функционала плотности (DFT);
- сравнение эффективности фотоконверсии изготовленных тестовых светопреобразующих ячеек на основе синтезированных серий порфиринов;
- установление корреляции данных, полученных расчетными методами, и эмпирических измерений параметров тестовых солнечных ячеек; выявление структурно-функциональных закономерностей по результатам эксперимента.

Научная новизна

- Предложен ряд новых сенсibilизаторов для DSSC на основе замещенных мезо-арилпорфиринов и их металлокомплексов, разработаны подходы к их синтезу.
- Осуществлена сборка и измерение параметров тестовых светопреобразующих ячеек с использованием синтезированных соединений.
- Выявлена взаимосвязь между структурой сенсibilизатора и эффективностью солнечного элемента. С этой целью было проведено сравнение порфириновых сенсibilизаторов с различным количеством и расположением донорных заместителей и якорных групп, а также алкильных заместителей различной длины.
- Проведены квантово-химические расчеты геометрии и распределения электронной плотности в молекулах новых сенсibilизаторов с использованием теории функционала плотности (DFT).

Практическая значимость

Предложены эффективные подходы к синтезу порфириновых сенсibilизаторов для DSSC с использованием удобных малостадийных методик. Установленная корреляция

между результатами квантово-химических расчетов и фотоэлектрохимическими свойствами красителя в составе солнечных ячеек может быть использована при выборе оптимальной структуры красителя для DSSC. Показана эффективность синтезированных красителей на основе порфиринов и их металлокомплексов в качестве светособирающего элемента DSSC, сделаны выводы об оптимальном количестве и расположении периферийных заместителей макроцикла, что может быть использовано в дизайне эффективных сенсibilизаторов тетрапиррольной природы. Лидерные соединения, полученные в настоящей работе, перспективны для создания гибридных тонкопленочных наноматериалов для органической фотовольтаики.

Основные положения, выносимые на защиту

- Синтез ряда новых порфириновых сенсibilизаторов с заместителями различной природы.
- Изучение физико-химических свойств полученных соединений с применением методов электронной и ЯМР-спектроскопии, масс спектрометрии высокого разрешения.
- Результаты измерения фотоэлектрохимических параметров тестовых DSSC на основе синтезированных сенсibilизаторов.
- Результаты квантово-химического моделирования локализации и значений энергии граничных молекулярных орбиталей полученных сенсibilизаторов.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены на: XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург 2016); VI Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе 2016); Международной научной конференции «Высокие технологии и инновации в науке» (Санкт-Петербург 2017); International Scientific Conference «Science.Research.Practice» (Санкт-Петербург 2017); ИНЭОС Open Select (Москва 2017); VIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва 2018); X Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Суздаль 2018); 8th International Workshop “Organic Electronic of Highly-Correlated Molecular Systems” (Суздаль 2018); XIII International Conference “Synthesis and Application of Porphyrins and Their Analogues” (Серебряный Плёс 2019).

Публикации. По материалам работы опубликовано 4 статьи и 11 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Работа является частью научных исследований, выполненных при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты, 16-03-01039 а¹, 16-33-00459 мол_а, 19-03-00763 а²), и в рамках госзадания Минобрнауки РФ для Ивановского государственного университета (№ FZZM-2020-0006²).

Личный вклад автора заключался в постановке цели и задач исследования, проведении экспериментальной работы, интерпретации и представлении полученных результатов, подготовке публикаций по теме диссертации. Все результаты, представленные в настоящей работе, получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 160 стр. текста, содержит 12 таблиц, 63 рисунка, 7 схем, и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 241 ссылку.

¹ Совместно с ИОНХ РАН, под руководством д.х.н., чл.-корр. РАН, проф. Жижина К.Ю.

² Совместно с ИвГУ, под руководством д.х.н., проф. Усольцевой Н.В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

При сравнительно простой схеме DSSC (рис. 1) существует ряд элементов, на которых могут быть сфокусированы усилия по повышению эффективности этих устройств: 1) выбор типа и структуры сенсбилизатора, влияющего на полноту абсорбции света и перенос (инжекцию) электрона к полупроводнику; 2) применение различных подходов для нанесения красителя на полупроводниковый слой фотоанода; 3) использование различных полупроводниковых материалов и их химическая модификация; 4) применение ко-сенсбилизаторов и ко-адсорбентов совместно с основным красителем; 5) поиск альтернативных редокс-пар или изменение состава и агрегатного состояния электролита (применение ионных жидкостей, создание гелеобразных и твердых электролитов).

Очевидно, что химическое строение сенсбилизатора, являющегося центральным элементом DSSC, оказывает значительное влияние на эффективность фотоконверсии. Красители на основе синтетических порфиринов востребованы при создании фотовольтаических устройств благодаря тому, что они являются доступными соединениями, обладают значительным поглощением в видимой области спектра, являются термо- и фотостабильными и обеспечивают широкие возможности дизайна молекулярной структуры с целью улучшения фотоэлектрохимических показателей. Зачастую порфириновые сенсбилизаторы представлены в виде цинковых металлокомплексов в связи с их большей долгосрочной стабильностью по сравнению со свободноосновными тетрапирролами, а также они имеют более высокие значения энергии НСМО, что обеспечивает большую движущую силу переноса электрона к полупроводниковому оксиду. Важным требованием к красителю является наличие в его структуре так называемой якорной группы (например, карбоксильной), которая отвечает за связывание с поверхностью полупроводника.

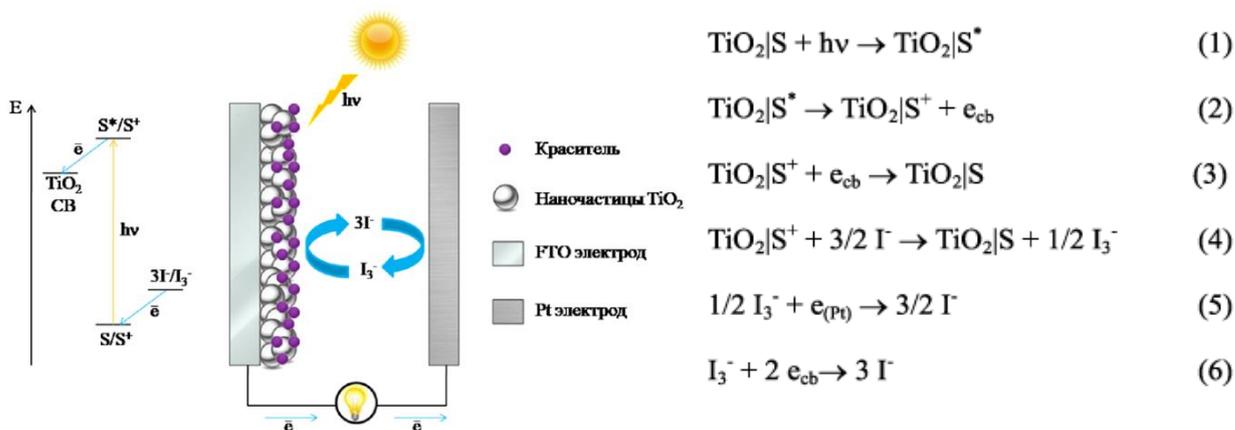


Рис. 1. Схема и энергетическая диаграмма DSSC.

Кроме того, одним из ключевых требований к идеальному сенсбилизатору является особая локализация электронной плотности граничных МО: ВЗМО должна быть расположена удаленно от контакта с полупроводником, т.е. от якорной группы, а НСМО, наоборот, максимально близко к якорной группе. Эти данные могут быть получены с помощью квантово-химических расчетных методов, основанных на теории функционала плотности (DFT).

Происходящие в DSSC фотоэлектрохимические процессы описываются уравнениями (1)-(6), представленными на рис.1. Процессы рекомбинации заряда

(уравнения (3) и (6)) являются нежелательными, т.к. не приводят к генерации фототока в цепи. Рациональный дизайн порфиринового красителя может в том числе минимизировать и эти процессы. На примере некоторых органических красителей было показано, что гидрофобные заместители предотвращают контакт редокс-пары электролита с поверхностью полупроводника, исключая процесс (6). Использование молекулы, которая имеет акцепторную часть с якорной группой и пространственно удаленные от нее донорные заместители (система донор-π-акцептор), должно минимизировать вероятность процесса (3).

В настоящей работе была поставлена задача изучить влияние отдельных структурных элементов на эффективность фотоконверсии в тестовых DSSC. Для этого были синтезированы и изучены порфириновые сенсibilизаторы (условное обозначение - **PS**), в структуре которых варьируется (рис. 2):

- соотношение количества электронодонорных заместителей и якорных групп (**PS1-PS4**);
- тип якорной группы (**PS5** и **PS10**);
- количество и длина цепи алкильных радикалов (**PS5-PS9**, **PS11-PS15** и **PS19**);
- наличие триазинового линкера для введения донорных или акцепторных заместителей (**PS16** и **PS17**) или объединения двух порфириновых макроциклов (**PS18**);
- включение дополнительных хромофорных фрагментов (**PS20** и **PS21**).

Общая стратегия исследования

В качестве основного синтетического подхода для получения функционализированных мезо-арилпорфиринов был выбран ранее отработанный в нашей лаборатории метод монопиррольной конденсации (МПК) с использованием предварительно полученных замещенных бензальдегидов [*Fedulova I.N. et al // Russ J Bioorg Chem. 2007. V.33: 589*]. При необходимости проводили последующую химическую модификацию периферических заместителей. Такой подход дает наибольшие выходы для порфиринов симметричного строения типа A₄ и позволяет получать с приемлемыми выходами несимметрично замещенные соединения типа A₃B, сочетая при этом мягкие условия реакций и надежные методики выделения продуктов. Промежуточные и целевые соединения, представленные в настоящей работе, были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения. Для всех целевых соединений регистрировали спектры поглощения и флуоресценции.

Для исследования эффективности полученных красителей тестовые ячейки DSSC изготавливали следующим образом. Использовали коммерчески доступные титаноксидные и платиновые электроды производства Solaronix (Швейцария). Первые представляют собой стекло 2x2 см с FTO покрытием одной из сторон, на который нанесен слой диоксида титана 6x6 мм (активная зона). Для изготовления фотоанода электрод помещали в 2*10⁻⁴ М раствор исследуемого сенсibilизатора в ТГФ на 5 ч, после чего промывали ТГФ и ацетонитрилом, а затем сушили в токе аргона. Для красителей, не имеющих якорных групп, электроды сначала помещали в 5*10⁻⁴ М раствор изоникотиновой кислоты в этаноле, промывали этанолом, сушили в токе аргона, а затем помещали в раствор сенсibilизатора, как описано выше. Платиновые электроды представляют собой стекло 2x2 см с FTO покрытием одной из сторон, поверх которого нанесен полупрозрачный слой платины.

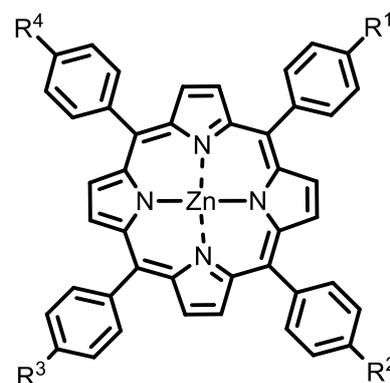
Сравнение ряда $A_4 \rightarrow A_3B \rightarrow AB_3 \rightarrow B_4$:

PS1 $R^1=R^2=R^3=R^4=-COOH$

PS2 $R^1=R^2=R^3=-COOH, R^4=-NPh_2$

PS3 $R^1=-COOH, R^2=R^3=R^4=-NPh_2$

PS4 $R^1=R^2=R^3=R^4=-NPh_2$



Сравнение алкильных заместителей и якорной группы в сенсбилизаторах типа A_3B :

PS5 $R^2=R^3=R^4=-H$

PS6 $R^2=R^3=R^4=-tBu$

PS7 $R^2=R^3=R^4=-OCH_3$

PS8 $R^2=R^3=R^4=-O(CH_2)_5CH_3$

PS9 $R^2=R^3=R^4=-O(CH_2)_{11}CH_3$

PS10 $R^2=R^3=R^4=-H, R^1=-CH=CH(CN)COOH$

$R^1=-COOH$

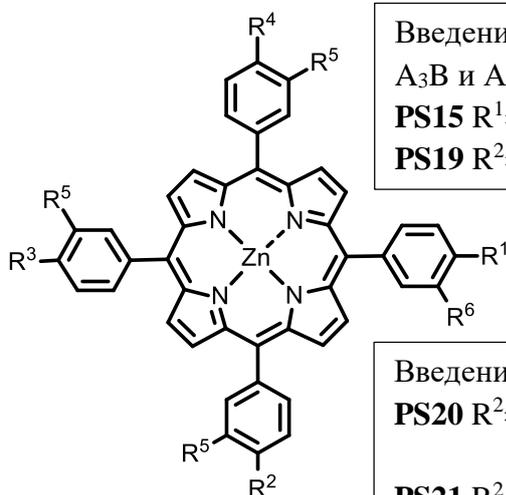
Сравнение алкильных заместителей в сенсбилизаторах типа A_4 :

PS11 $R^1=R^2=R^3=R^4=-tBu$

PS12 $R^1=R^2=R^3=R^4=-OCH_3$

PS13 $R^1=R^2=R^3=R^4=-O(CH_2)_5CH_3$

PS14 $R^1=R^2=R^3=R^4=-O(CH_2)_{11}CH_3$



Введение дополнительных алкильных остатков в структуры типа A_3B и A_4 :

PS15 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=-O(CH_2)_5CH_3$

PS19 $R^2=R^3=R^4=R^5=-O(CH_2)_5CH_3, R^6=-H, R^1=-COOH$

Введение дополнительных хромофоров в структуры типа A_3B :

PS20 $R^2=R^3=R^4=-OH, R^6=-H, R^1=-COOH, R^5=-N=N-$

PS21 $R^2=R^3=R^4=-O(CH_2)_5CH_3, R^5=-H, R^1=-OH, R^6=-N=N-$

Сравнение сенсбилизаторов с триазиновым линкером:

PS16 $R^1=P, R^2=R^3=-Ph$

PS17 $R^1=P, R^2=R^3=-Ph-COOH$

PS18 $R^1=R^2=P, R^3=-Ph-COOH$

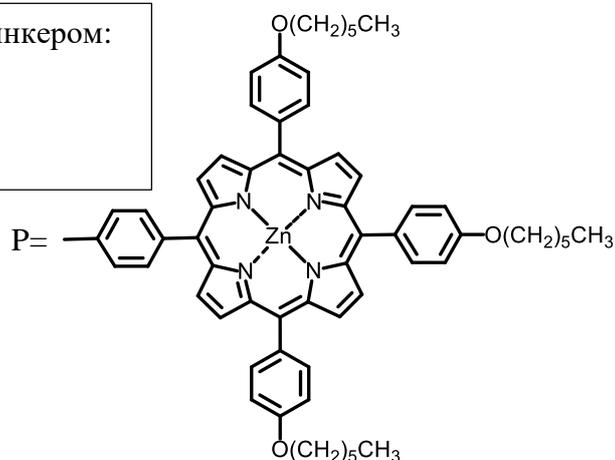
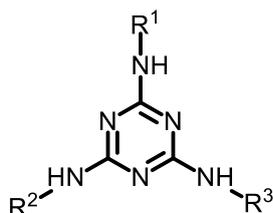


Рис. 2. Структура синтезированных порфириновых сенсбилизаторов.

Токопроводящие стороны фотоанода и катода определяли с помощью мультиметра и электроды соединяли «лицом к лицу», располагая между ними прокладку из полимерного материала Surlyn толщиной 40 мкм. Электроды склеивали путем кратковременного воздействия термопресса с температурой около 110 °С. После остывания через отверстие в катоде пространство между электродами заполняли электролитом вакуумным методом. Электролит представлял собой раствор 0.5М йодида тетрабутиламмония и 0.05М йода в безводном ацетонитриле. После заполнения отверстие заклеивали стеклянной крышкой с помощью термопресса с использованием аналогичного полимерного материала. Для более точных измерений с освещаемой стороны на ячейку наклеивали черную маску с вырезом 8x8 мм, что обеспечивало оптимальную апертуру для активной зоны 6x6 мм.

Измерения вольт-амперной характеристики (ВАХ) ячеек осуществляли с помощью источника-измерителя Keithley в темноте (для установления соответствия ВАХ диоду и отсутствия темнового тока) и при освещении тестовой ячейки симулятором солнечного света Newport с облученностью 100 мВт/см² (эквивалент солнечного света при коэффициенте массы воздуха AM 1.5G)¹.

По полученным ВАХ определяли такие параметры, как напряжение холостого хода (V_{OC}), ток короткого замыкания (I_{SC}) и фактор заполнения (FF), что при известной мощности светового потока с учетом площади поверхности солнечной батареи (P_L) позволяет рассчитать эффективность фотовольтаической ячейки (КПД) [Si L., He H. // *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118. P. 3410–3418].

Фактор заполнения FF рассчитывали по формуле (1):

$$FF = \frac{V_m * I_m}{V_{OC} * I_{SC}} \quad (1)$$

Где V_m – напряжение, при котором достигается максимальная мощность, I_m – сила тока, при которой достигается максимальная мощность, V_{OC} – напряжение холостого хода, I_{SC} – ток короткого замыкания.

КПД солнечной ячейки рассчитывали по формуле (2):

$$КПД = \frac{V_{OC} * I_{SC} * FF}{P_L} \quad (2)$$

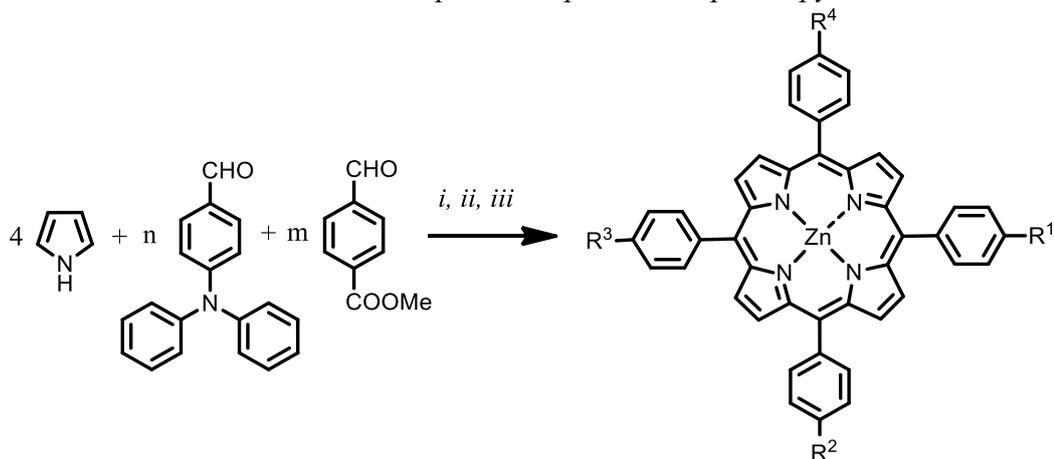
1. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

1.1. Сенсibilизаторы с различным соотношением количества донорных и акцепторных групп

Для изучения влияния соотношения количества донорных и акцепторных групп в молекуле сенсibilизатора на эффективность фотоконверсии DSSC были синтезированы порфирины структурных типов А₄ и А₃В. В качестве электронодонорных групп были выбраны остатки дифениламина в *para*-положениях мезо-фенильных колец, а в качестве якорных групп – карбоксильные (схема 3.1). Синтез порфиринов **PS1-PS4** осуществляли методом МПК по Линдсею [Lindsey J.S. et al // *Tetrahedron Letters*. 1986, V.27(41): 4969] (схема 1). Для превращения метоксикарбонильных групп в карбоксильные проводили щелочной гидролиз сложноэфирной связи гидроксидом калия в водно-органической среде. На последнем этапе синтеза получали целевые цинковые комплексы по стандартной методике с использованием дигидрата ацетата цинка.

¹ Исследования проводились в ИФХЭ РАН под руководством д.физ-мат.н., проф. Тамеева А.Р.

Схема 1. Синтез сенсibilизаторов **PS1-PS4** с различным соотношением количества электродонорных и якорных групп.



Соед.	n:m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	η, %
PS1	0:4	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	33
PS2	1:3	-COOH	-COOH	-COOH	-NPh ₂	11
PS3	3:1	-COOH	-NPh ₂	-NPh ₂	-NPh ₂	12
PS4	4:0	-NPh ₂	-NPh ₂	-NPh ₂	-NPh ₂	39

Реагенты и условия реакций: i) $BF_3 \cdot OEt_2$, CH_2Cl_2 , Ar, EtOH, 2 ч, затем DDQ, 8 ч; ii) KOH, THF/EtOH/H₂O, кипячение, 3 ч; iii) $Zn(AcO)_2$, $CH_2Cl_2/MeOH$, 8 ч.

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) наблюдается батохромный сдвиг полосы S₀ и ее уширение при увеличении количества дифениламино-заместителей, а также гиперхромный эффект Q-полос (рис. 3). Таким образом, введение дополнительных донорных заместителей способствовало повышению светопоглощающей способности сенсibilизатора.

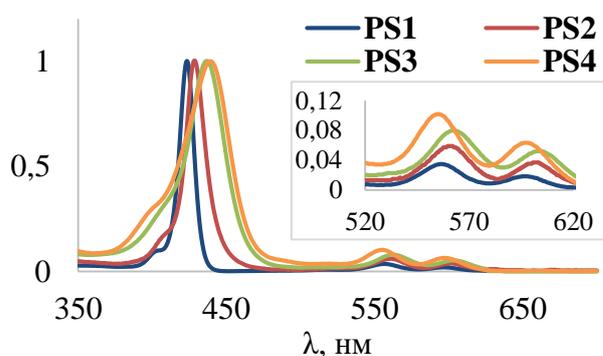


Рис. 3. Нормализованные ЭСП **PS1-PS4** в растворе в ТГФ.

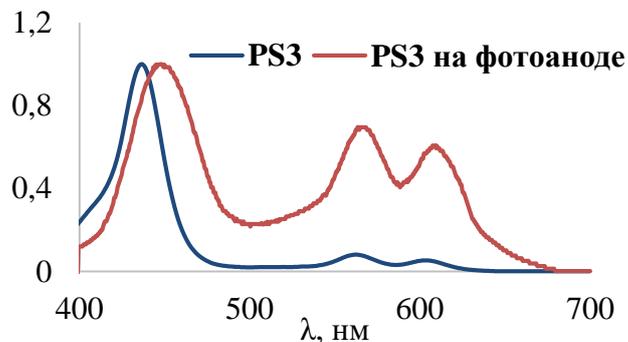


Рис. 4. ЭСП **PS3** в растворе в ТГФ и на поверхности фотоанода.

Следует отметить, что после нанесения сенсibilизатора на фотоанод наблюдается значительное уширение и батохромный сдвиг всех полос поглощения, а также значительный гиперхромный эффект Q-полос. На рис. 4 представлено сравнение ЭСП красителя **PS3** в растворе в ТГФ и после нанесения на фотоанод. Подобное изменение в ЭСП наблюдалось для всех исследованных в данной работе сенсibilизаторов.

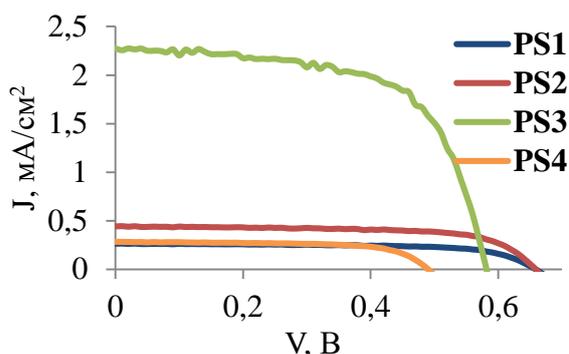


Рис. 5. ВАР DSSC, сенсублизированных PS1-PS4.

Полученные ВАР для сенсублизаторов PS1-PS4 приведены на рис. 5, а измеренные и рассчитанные параметры тестовых ячеек представлены в табл. 1. Наибольшую эффективность продемонстрировал сенсублизатор PS3 с одной якорной группой, а при увеличении числа якорных групп наблюдали значительное снижение КПД ячейки (рис. 6). Примечательно, что наименьшую эффективность продемонстрировал сенсублизатор PS4 без якорной группы с четырьмя остатками дифениламина, который наносили на фотоанод с использованием координирующего лиганда – изоникотиновой кислоты.

Таблица 1. Параметры тестовых DSSC.

Соед.	Jsc, mA/cm ²	Voc, В	FF	КПД, %
PS1	0,265	0,660	0,67	0,12
PS2	0,441	0,660	0,67	0,20
PS3	2,272	0,580	0,64	0,85
PS4	0,284	0,490	0,67	0,10

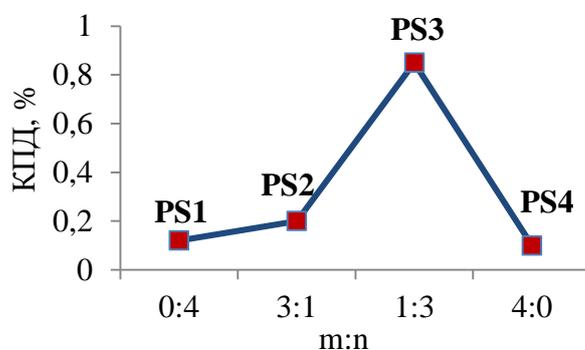


Рис. 6. Зависимость КПД солнечной ячейки от соотношения количества остатков дифениламина (n) и карбоксильных якорных групп (m) в сенсублизаторах PS1-PS4.

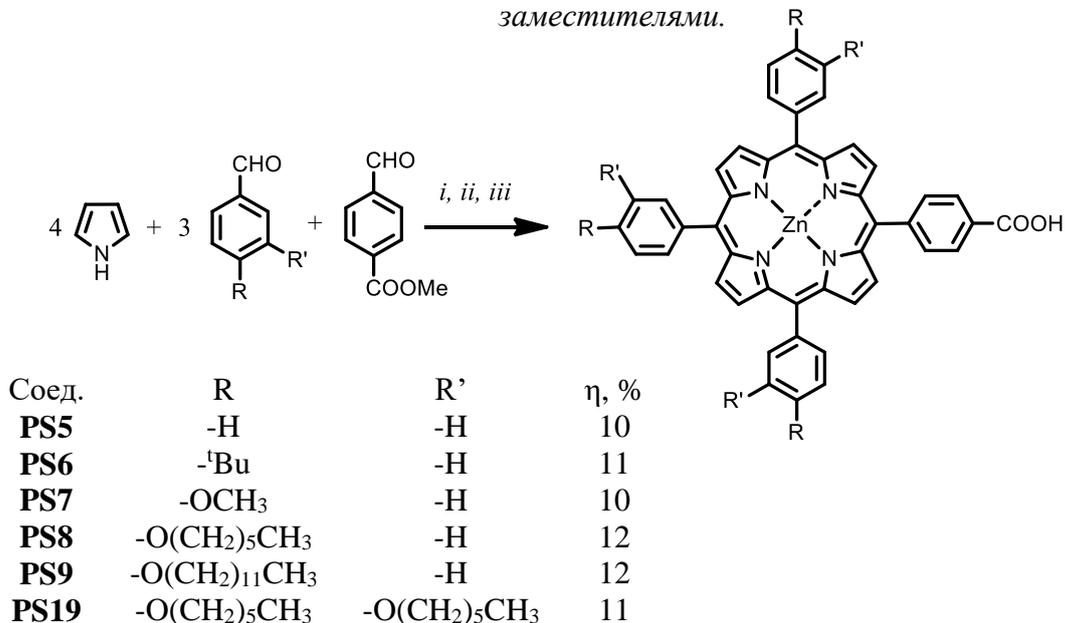
1.2. Сенсублизаторы АЗВ-типа с карбоксильной якорной группой и алкильными заместителями

Минимизация поверхностных рекомбинационных потерь является важным фактором для увеличения напряжения холостого хода ячейки [Kroeze J.E. et al // J Am Chem Soc. 2006, V.128(50): 16376]. Одной из основных стратегий для преодоления таких потерь, наряду с применением ко-адсорбентов, является введение гидрофобного «барьера» непосредственно в структуру красителя. Такой гидрофобный изолирующий слой может быть сформирован протяженными алкильными группами или объемными ароматическими остатками. Одновременно с изолирующей функцией алкильные остатки в структуре сенсублизатора выполняют еще одну важную роль – они повышают равномерность его нанесения на полупроводниковую подложку и препятствуют неупорядоченной агрегации молекул, к которой весьма склонны гидрофобные тетрапиррольные макроциклы. Агрегация красителя приводит к высокой степени вероятности межмолекулярного переноса энергии, снижая тем самым эффективность целевого процесса передачи электрона от сенсублизатора к полупроводнику.

С целью изучения влияния «барьерных» гидрофобных заместителей на показатели DSSC были синтезированы порфирины АЗВ-типа с алкильными остатками и якорной карбоксильной группой (PS5-PS9 и PS19). Синтез осуществляли с помощью смешанно-альдегидной МПК по методу Линдсея. В реакции конденсации с пирролом использовали в

стехиометрических соотношениях два соответствующих замещенных альдегида, получая смесь из шести порфириновых продуктов. Целевой АЗВ-порфирин выделяли с помощью колоночной хроматографии с максимальным выходом до 13%. Последующий щелочной гидролиз метоксикарбонильной группы и перевод свободного основания порфирина в цинковый металлокомплекс протекали с выходами, близкими к количественным (Схема 2).

Схема 2. Синтез сенсibilизаторов **PS5-PS9** и **PS19** АЗВ-типа с гидрофобными заместителями.



Реагенты и условия реакций: i) $BF_3 \cdot OEt_2$, CH_2Cl_2 , Ar, EtOH, 2 ч, затем DDQ, 8 ч; ii) KOH, THF/EtOH/H₂O, кипячение, 3 ч; iii) $Zn(AcO)_2$, $CH_2Cl_2/MeOH$, 8 ч.

ЭСП порфиринов **PS5-PS9** и **PS19** имеют характерный для цинковых металлокомплексов вид с интенсивной полосой Core, имеющей максимум ~423 нм, и двумя Q-полосами в интервале 530-620 нм (рис. 7). Полученные ВАХ и рассчитанные параметры тестовых ячеек показаны на рис. 8 и в табл. 2, соответственно. Для сравнения приведены данные, полученные для соединения **PS3**.

Увеличение длины алкильного остатка в ряду от C₁ до C₁₂ атомов приводило к росту КПД DSSC с 0.20 до 1.29% (рис. 9). Было установлено, что *трет*-бутильные остатки также оказались весьма эффективными блокирующими группами, сравнимыми по эффективности с C₆-алкильными группами. Увеличение количества алкоксильных цепей в соединении **PS19** до шести вместо трех приводило также к повышению эффективности фотоконверсии. При этом, сильные донорные свойства и значительный объем остатков дифениламина придавали соединению **PS3** высокую эффективность в отсутствии алкильных цепей.

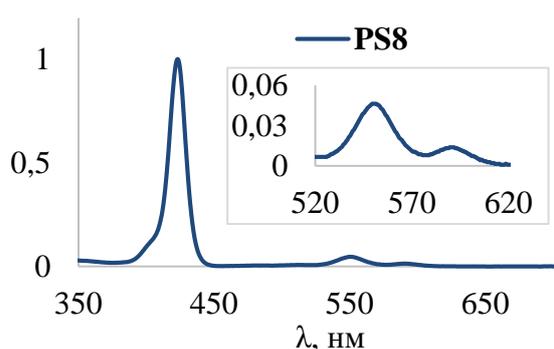


Рис. 7. Нормализованный ЭСП **PS8** в ТГФ.

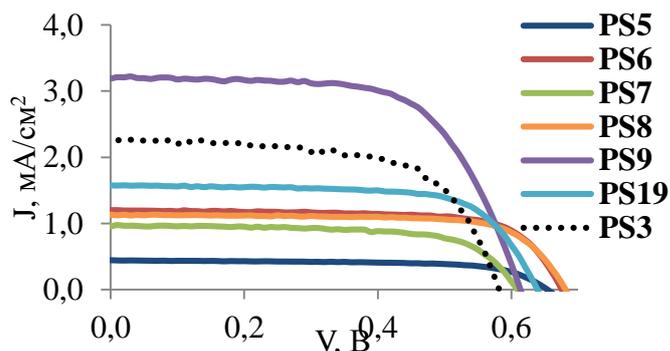
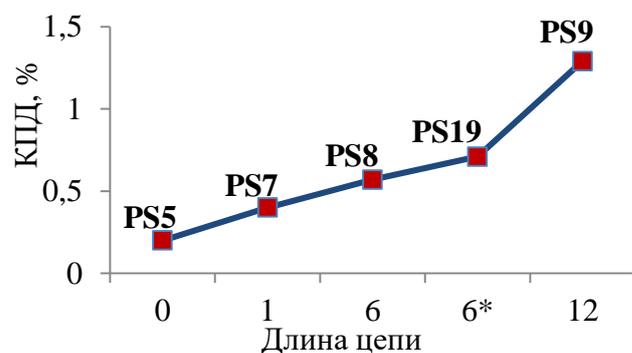


Рис. 8. ВАХ DSSC, сенсibilизированных соединениями **PS3**, **PS5-PS9** и **PS19**.

Таблица 2. Параметры тестовых DSSC.

Соед.	J _{sc} , мА/см ²	V _{oc} , В	FF	КПД, %
PS5	0,444	0,650	0,68	0,20
PS6	1,199	0,680	0,71	0,59
PS7	0,957	0,610	0,68	0,40
PS8	1,129	0,680	0,73	0,57
PS9	3,192	0,610	0,65	1,29
PS19	1,577	0,640	0,69	0,71
PS3	2,272	0,580	0,64	0,85



*сенсibilизатор имеет шесть алкильных заместителей вместо трех

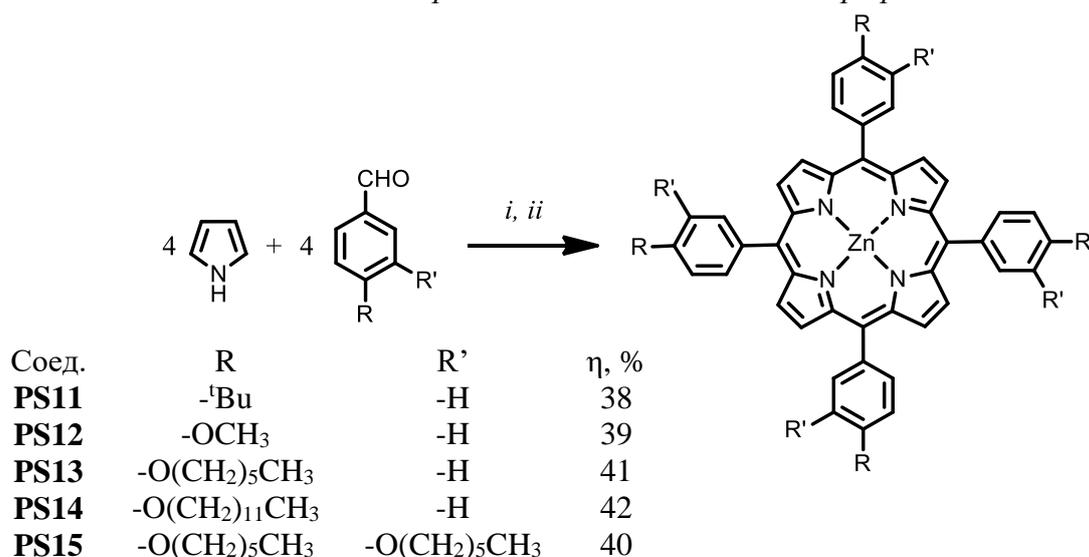
Рис. 9. Влияние длины алкильных заместителей в сенсibilизаторах PS5, PS7-PS9 и PS19 на КПД тестовых DSSC.

1.3. Симметричные порфириновые сенсibilизаторы А4-типа с алкильными заместителями

Наряду с порфиринами, содержащими карбоксильную якорную группу, был исследован ряд симметричных порфиринов А4-типа с алкильными остатками, которые можно получать малостадийным синтезом с высокими выходами. Синтез осуществляли путем МПК алкилированных производных *n*-гидроксибензальдегида с пирролом по методу Линдсея с последующим получением цинковых металлокомплексов. Общий выход порфиринов PS11- PS15 составил 38-42% (схема 3).

Как видно из их полученных ВАХ (рис. 10) и параметров тестовых ячеек (табл. 3), такой тип структуры порфириновых красителей значительно уступает непосредственному введению якорной группы в молекулу сенсibilизатора. Для сравнения представлены данные для соединения PS4. Зависимость КПД DSSC от наличия боковых заместителей в целом повторяет полученные нами данные для соединений PS3, PS5-PS9 и PS19, снижение КПД связано, в основном, с намного меньшим генерируемым фототоком.

Схема 3. Синтез сенсibilизаторов PS11- PS15 А4-типа с гидрофобными заместителями.



Реагенты и условия реакций: i) BF₃·OEt₂, CH₂Cl₂, Ar, EtOH, 2 ч, затем DDQ, 8 ч;
ii) Zn(AcO)₂, CH₂Cl₂/MeOH, 8 ч.

Таблица 3. Параметры тестовых DSSC.

Соед.	J _{sc} , мА/см ²	V _{oc} , В	FF	КПД, %
PS11	0,335	0,460	0,69	0,11
PS12	0,186	0,420	0,68	0,05
PS13	0,305	0,460	0,69	0,10
PS14	0,425	0,470	0,69	0,14
PS15	0,383	0,470	0,69	0,13
PS4	0,284	0,490	0,67	0,10

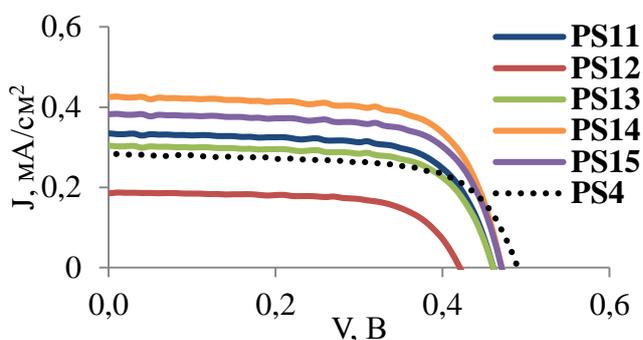


Рис. 10. ВАХ DSSC, сенсibilизированных соединениями **PS11-PS15** и **PS4**.

В результате можно сделать вывод, что введение якорной группы в структуру порфирина приводит к значительному улучшению результатов КПД DSSC по сравнению с известным подходом нанесения красителя на фотоанод с использованием координирующего аксиального лиганда (рис. 11).

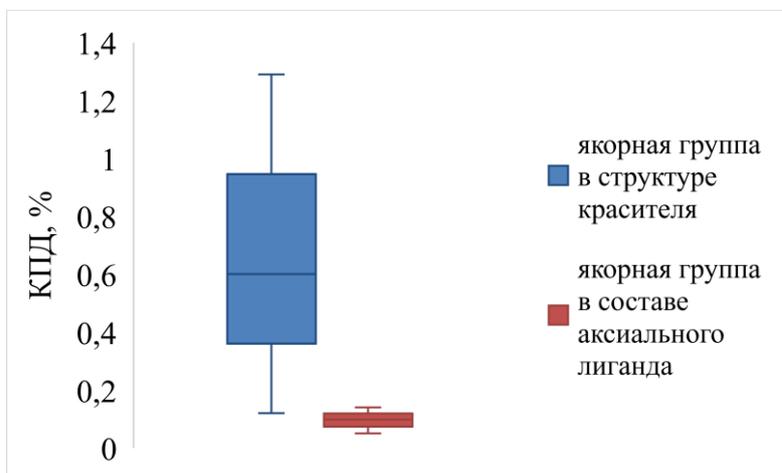


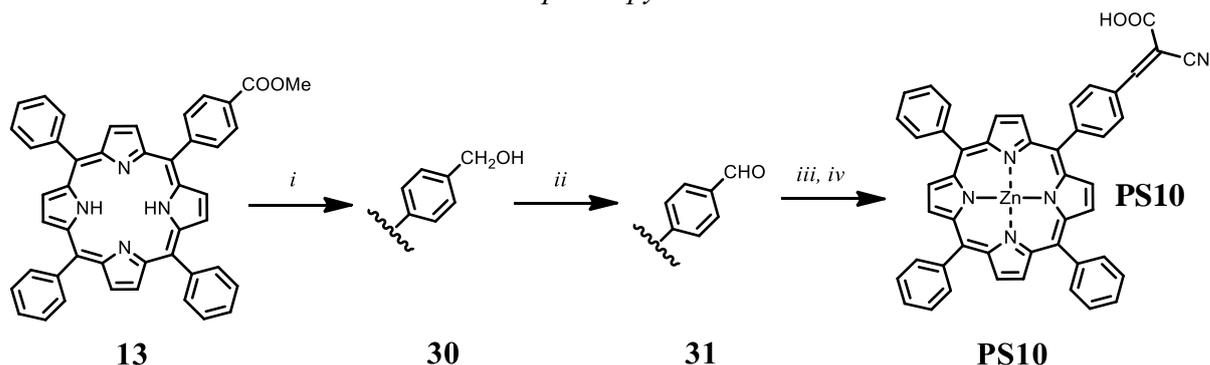
Рис. 11. Диаграмма размаха эффективности сенсibilизаторов с якорной группой и сенсibilизаторов, требующих использования координирующего лиганда.

1.4. Порфириновый сенсibilизатор с остатком цианакриловой кислоты

Немаловажную роль в структуре сенсibilизатора играет якорная группа, в качестве которой, как правило, выступают остатки различных кислот. В настоящей работе представлен синтез сенсibilизатора **PS10** (схема 4), аналогичного по структуре соединению **PS5**, за исключением того, что вместо карбоксильной группы введен остаток цианакрилата. Для синтеза **PS10** смешанно-альдегидной конденсацией по Линдсею получали порфирин **13** с выходом 12%, который восстанавливали при помощи алюмогидрида лития в ТГФ с выходом 95% до порфирина **30** со спиртовой группой. Затем спиртовую группу окисляли с выходом 97% до альдегидной группы хлорохроматом пиридиния в хлористом метиле, после чего осуществляли реакцию с циануксусной кислотой, приводящую к получению целевого порфирина **PS10** с выходом 42%.

При сравнении структурно подобных сенсibilизаторов **PS5** и **PS10** видно, что замена карбоксильной якорной группы на остаток цианакриловой кислоты позволила повысить эффективность ячейки примерно в 1.3 раза (табл. 4, рис. 12).

Схема 4. Синтез сенсibilизатора **PS10** с остатком цианакриловой кислоты в качестве якорной группы.



Реагенты и условия реакций: i) LiAlH_4 , THF, $0^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 40 min; ii) $\text{Py}^+\text{CrO}_3\text{Cl}$, CH_2Cl_2 , Ar, 25°C , 90 min; iii) циануксусная кислота, пиперидин, CHCl_3/AcN , Ar, кипячение, 12 ч; iv) $\text{Zn}(\text{AcO})_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 8 ч.

Таблица 4. Параметры тестовых DSSC.

Соед.	J_{sc} , mA/cm^2	V_{oc} , В	FF	КПД, %
PS10	0,649	0,630	0,64	0,26
PS5	0,444	0,650	0,68	0,20

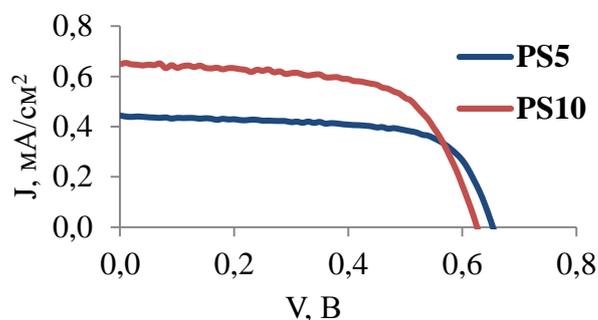
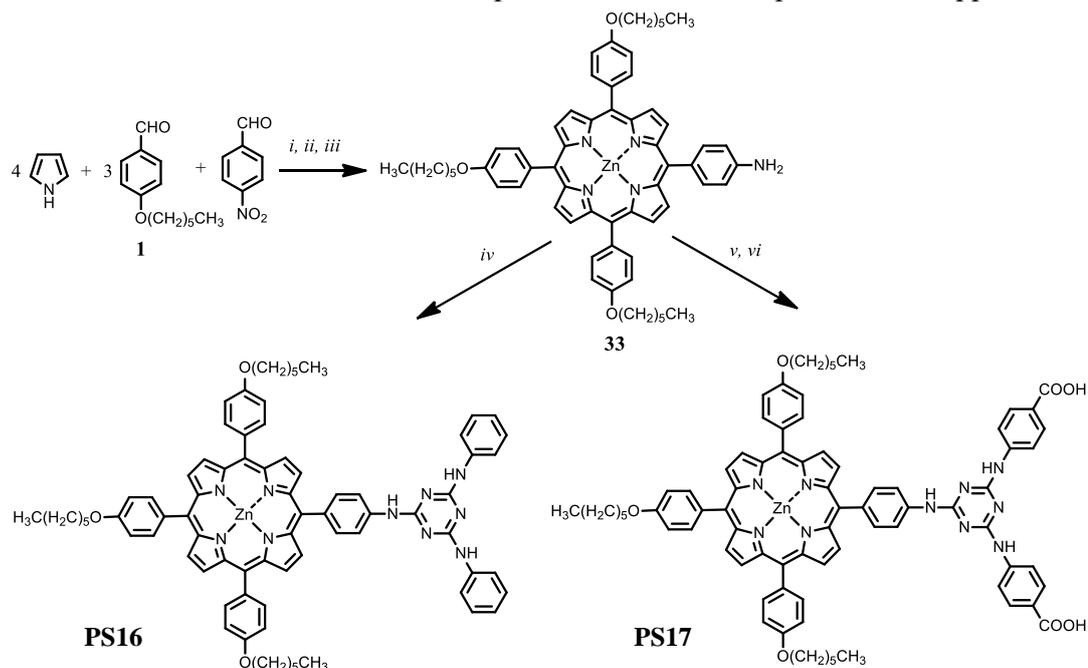


Рис. 12. ВАХ DSSC, сенсibilизированных соединениями **PS5** и **PS10**.

1.5. Порфириновые сенсibilизаторы с триазиновым фрагментом

Следующим этапом работы было изучение фотоэлектрохимических характеристик порфиринов с триазиновым фрагментом, отделяющим от порфиринового макроцикла якорную группу или фенильные заместители. Общая стратегия синтеза порфиринов основывалась на последовательном замещении цианурхлорида (2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазина) N-нуклеофилами. Исходный порфирин **33** АЗВ-типа получали с помощью смешанно-альдегидной МПК по методу Линдсея: синтезировали нитро-замещенный порфирин и восстанавливали его дигидратом двуххлористого олова в этилацетате. На последней стадии вводили атом цинка и получали порфирин-предшественник **33** с общим выходом 9-10%. Реакцию с цианурхлоридом обычно проводят постадийно в одной колбе, после каждого цикла нуклеофильного замещения реакционная способность соединения снижается. Оказалось возможным провести поочередное селективное замещение атомов хлора, варьируя температуру и соотношение реагентов. Для получения соединений **PS16** и **PS17** (схема 5) проводили реакцию в свежеперегнанном ТГФ, добавляя к аминзамещенному порфируну **33** стехиометрическое количество цианурхлорида, небольшой избыток DIPEA и поддерживали температуру в реакции около 0°C до полного превращения исходного порфирина **33** (30 мин), после чего вводили 10-кратный избыток анилина или этил-4-аминобензоата и DIPEA, постепенно повышали температуру до 60°C и перемешивали 24 ч. Для получения порфирина **PS17** проводили щелочной гидролиза этоксикарбонильных групп. Выход целевых порфиринов в пересчете на исходный порфирин **33** составил 54% для **PS16** и 29% для **PS17**.

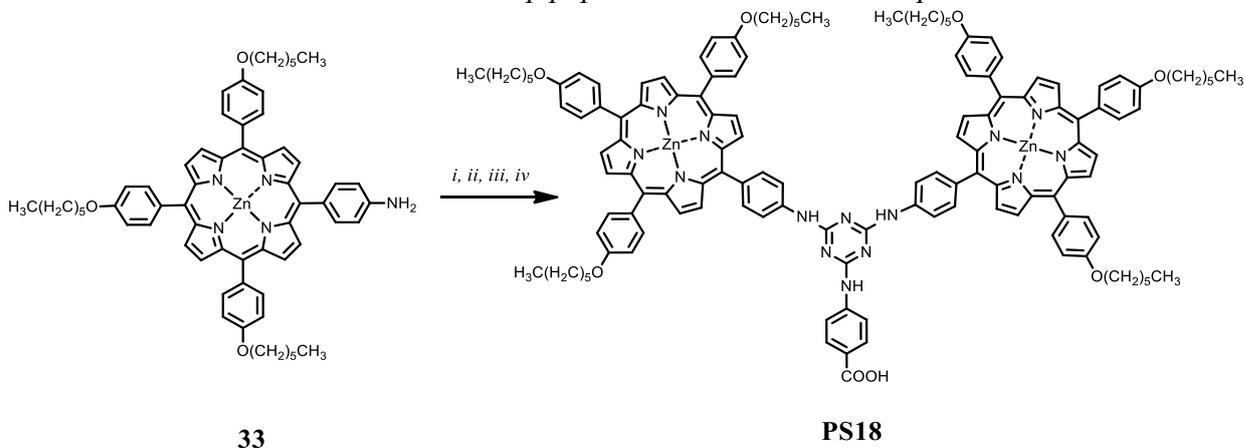
Схема 5. Синтез сенсibilизаторов PS16 и PS17 с триазиновым фрагментом.



Реагенты и условия реакций: i) $BF_3 \cdot OEt_2$, CH_2Cl_2 , Ar, EtOH, 2 ч, затем DDQ, 8 ч; ii) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, HCl, ЭА, кипячение, 3 ч; iii) $Zn(AcO)_2$, $CH_2Cl_2/MeOH$, 8 ч; iv) цианурхлорид, DIPEA, 0 °С, 0.5 ч, затем PhNH₂, DIPEA, 60 °С, 24 ч; v) цианурхлорид, DIPEA, 0 °С, 0.5 ч, затем этил 4-аминобензоат, DIPEA, 60 °С, 24 ч; vi) KOH, THF/EtOH/H₂O, кипячение, 3 ч.

Аналогичным способом был синтезирован сенсibilизатор **PS18**, в котором триазиновый фрагмент связывает два остатка порфирина и *n*-аминобензойную кислоту в качестве якорной группы (схема 6). В данном синтезе первая стадия не отличалась от описанной выше, вторую стадию синтеза проводили в течение 12 ч с добавлением 1 экв. порфирина **33** при комнатной температуре, третью стадию – в течение 24 ч с добавлением 10-кратного избытка этил-4-аминобензоата при 60 °С. После выделения продукта с помощью колоночной хроматографии на силикагеле проводили щелочной гидролиз в водно-органической среде (схема 6). Выход **PS18** в пересчете на исходный аминзамещенный порфирин **33** составил 25%.

Схема 6. Синтез дипорфиринового сенсibilизатора PS18.



*Реагенты и условия реакций: i) цианурхлорид, DIPEA, 0 °С, 0,5 ч; ii) 1 экв. **33**, DIPEA, 25°С, 12 ч; iii) этил 4-аминобензоат, DIPEA, 60 °С, 24 ч; iv) KOH, THF/EtOH/H₂O, кипячение, 3 ч.*

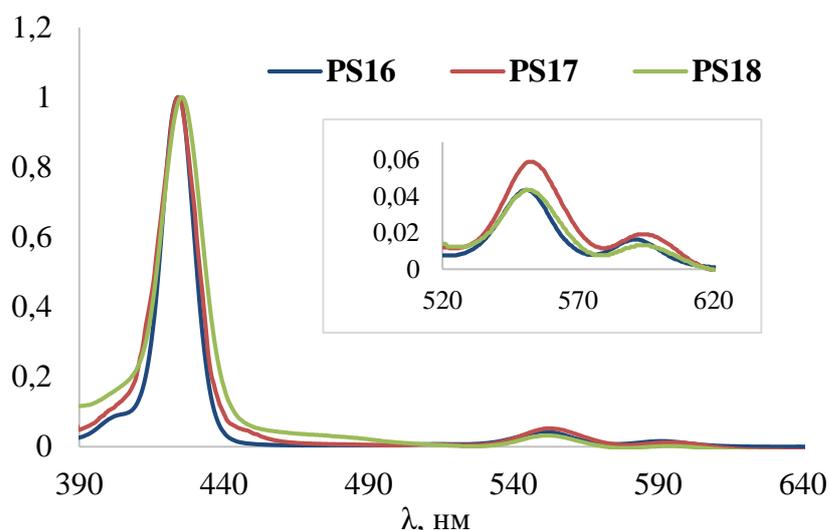


Рис. 13. Нормализованные ЭСП PS16-PS18 в ТГФ.

ЭСП сенсibilизаторов PS16-PS17 (рис. 13) были почти идентичны за исключением некоторого уширения полосы Core для PS18. Следовательно, особенность строения дипорфиринового сенсibilизатора практически не должна вносить вклад в увеличение эффективности DSSC с точки зрения его светопоглощающей способности.

ВАХ (рис. 14) и полученные параметры тестовых ячеек (табл. 5), вновь свидетельствовали о том, что иммобилизация сенсibilизатора на полупроводнике с помощью изоникотиновой кислоты является неэффективным подходом, причем соединение PS16 показало одно из самых низких значений фототока по сравнению с соединениями PS11-PS15, которые были нанесены на фотоанод аналогичным образом. Соединение PS17, в котором через триазиновый линкер присоединены две якорных группы, оказалось одним из самых эффективных сенсibilизаторов. Таким образом, остаток триазина может служить эффективным акцепторным линкером, который удаляет якорную группу от порфиринового макроцикла. Соединение PS18 с двумя порфириновыми фрагментами значительно уступает по значениям фототока сенсibilизатору PS17. Это может быть связано с тем, что при фотовозбуждении происходит смещение электронной плотности не к якорной группе, а ко второму остатку порфирина, препятствуя инжекции электрона.

Таблица 5. Параметры тестовых DSSC.

Соед.	J_{sc} , мА/см ²	V_{oc} , В	FF	КПД, %
PS16	0,180	0,460	0,69	0,06
PS17	2,259	0,680	0,73	1,13
PS18	1,288	0,670	0,73	0,64

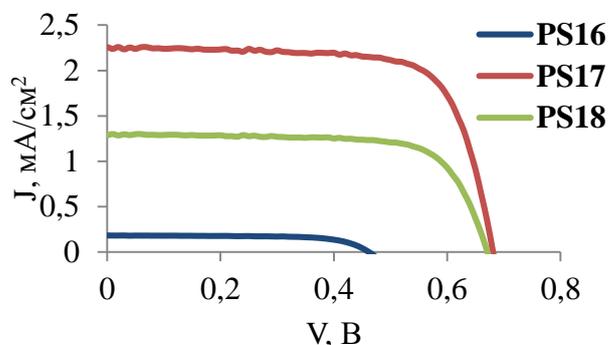
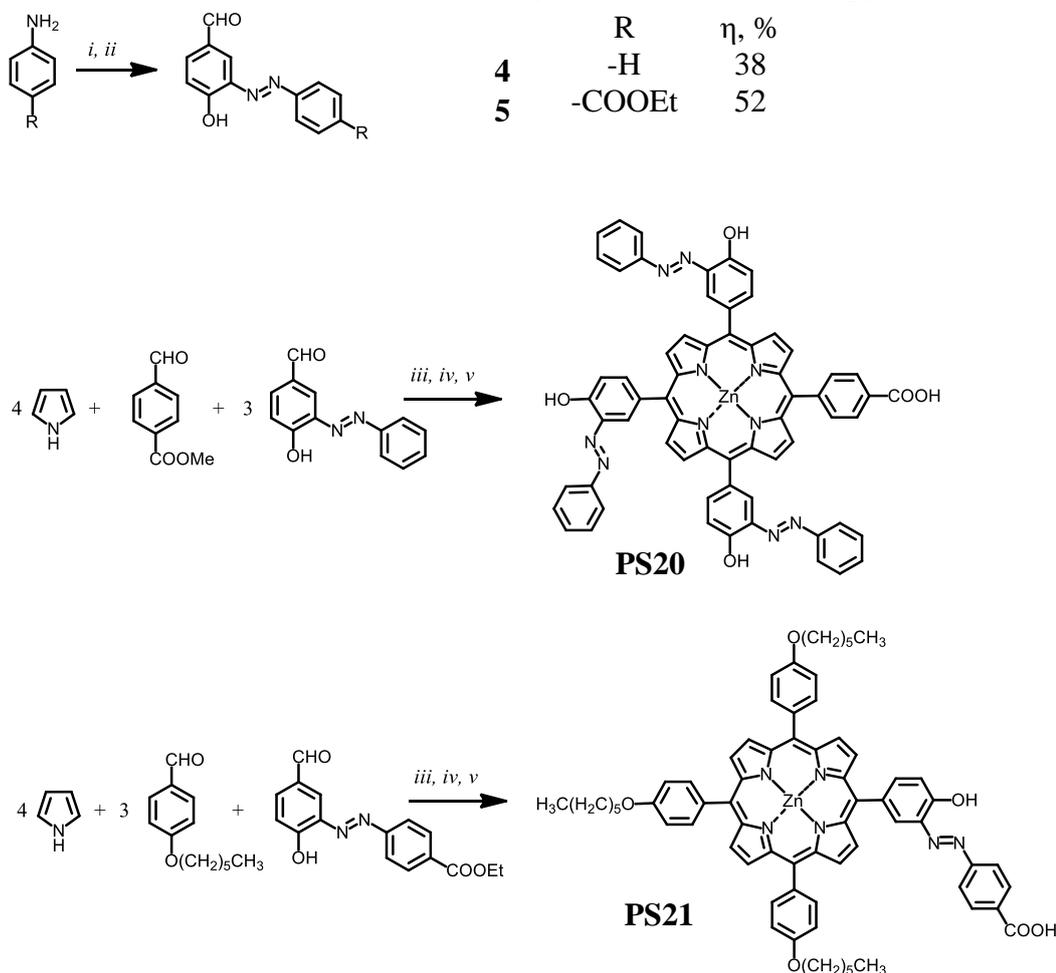


Рис. 14. ВАХ DSSC, сенсibilизированных соединениями PS16-PS18.

1.6. Порфириновые сенсibilизаторы с введением дополнительных хромофоров

Для расширения спектра поглощения сенсibilизаторов зачастую прибегают к созданию мультихромофорных конъюгатов. В данной работе для тестирования эффективности DSSC был осуществлен синтез 2-х порфириновых сенсibilизаторов **PS20** и **PS21** с дополнительными хромофорными фрагментами – азогруппами, через которые присоединяли дополнительный донорный фрагмент или якорную группу (схема 7).

Схема 7. Синтез сенсibilизаторов **PS20** и **PS21** с азогруппами.



Реагенты и условия реакций: i) NaNO_2 , HCl , H_2O , 0°C , 60 min; ii) *n*-гидроксибензальдегид, Na_2CO_3 , H_2O , 0°C , 60 min; iii) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , Ar, EtOH, 2 ч, затем DDQ, 8 ч; iv) KOH, THF/EtOH/ H_2O , кипячение, 3 ч; v) $\text{Zn}(\text{AcO})_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 8 ч.

Стратегия синтеза была основана на предварительном получении азо-замещенного бензальдегида с помощью реакции азосочетания 4-гидроксибензальдегида с диазониевым катионом, получаемым действием нитрита натрия на анилин или этил 4-аминобензоат при 0°C . Полученные бензальдегиды **4** и **5** выделяли колоночной хроматографией на силикагеле и использовали в смешанно-альдегидной МПК с пирролом по методу Линдсея, получая после дополнительной стадии щелочного гидролиза целевые порфирины **PS20** с выходом 8% и **PS21** с выходом 9%.

В ЭСП **PS20** и **PS21** наблюдается уширение полосы Core по сравнению с другими исследованными в данной работе сенсibilизаторами, а также ее батохромный сдвиг на 7 нм для соединения **PS20** (рис. 15).

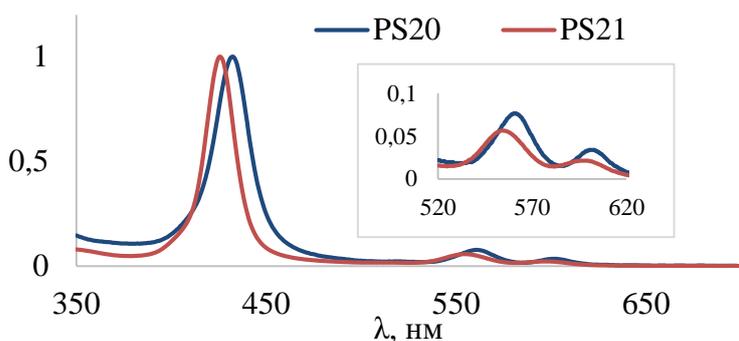


Рис. 15. Нормализованные ЭСП PS20 и PS21 в ТГФ.

DSSC: фенилдиазенильные заместители на периферии макроцикла в PS20 практически полностью исключают передачу электрона от сенсбилизатора к полупроводнику, в то время как введение якорной группы через азо-фрагмент в PS21 оказалось весьма действенным подходом, обеспечившим повышение эффективности DSSC по сравнению с использованием подобного по структуре сенсбилизатора PS8.

Таблица 6. Параметры тестовых DSSC.

Соед.	Jsc, mA/cm ²	Voc, В	FF	КПД, %
PS20	0,022	0,480	0,70	0,01
PS21	1.464	0.660	0.75	0.74

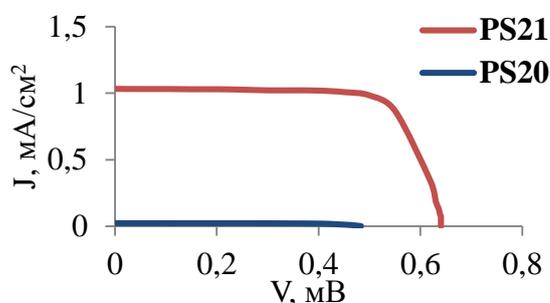


Рис. 16. ВАХ DSSC, сенсбилизированных соединениями PS20 и PS21.

2. КВАНТОВО ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Чтобы получить представление о распределении электронной плотности на граничных молекулярных орбиталях для синтезированных соединений, а также сравнить полученные данные с результатами прямых измерений эффективности ячеек, проводили квантово-химическое моделирование с использованием DFT, включающее оптимизацию структуры сенсбилизатора, вычисление значений энергии МО и визуальное представление локализации электронной плотности граничных МО. Квантово-химическое моделирование осуществляли с использованием программы Firefly 8.2 [Granovsky A.A., Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)], которая частично основана на исходном коде GAMESS (US) и интерфейсов FireflyCommander и MacMolPlt. Расчеты проводились на основе теории функционала плотности (DFT) с трёхпараметрическим обменно-корреляционным функционалом Беке и корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра с валентно-расщепленным базисом 6-31G, диффузными функциями на тяжёлых атомах и поляризационными d-функциями – B3LYP/6-31+G(d). Для ускорения расчетов все алкильные заместители были редуцированы до метильных групп. Для всех порфиринов без якорных групп расчет проводился для комплекса с изоникотиновой кислотой.

К числовым результатам относятся значения энергии граничных молекулярных орбиталей и величина энергетической щели – разницы в энергии между ВЗМО и НСМО, с

ее величиной в литературе иногда связывают эффективность сенсibilизатора. Поскольку в данной работе мы исследовали достаточно большое количество соединений, была предпринята попытка выявить взаимосвязь полученных для них значений энергии МО с эффективностью тестовых DSSC на основе соответствующих сенсibilизаторов.

Существенных корреляций между численными значениями энергий, полученными нами с помощью расчетных методов, и эффективностью работы сенсibilизатора в тестовых DSSC выявить не удалось. В то же время, один из параметров может быть рекомендован к использованию на практике: если значение энергии ВЗМО выше энергии окислительно-восстановительной реакции с участием редокс-пары электролита (в данном случае I/I_3^- , 4.95 эВ), это может привести к блокированию регенерации красителя за счет окислительно-восстановительных процессов в электролите. Данный вывод был подтвержден экспериментальными данными: все синтезированные в работе порфирины со значениями энергии ВЗМО, превышающими пороговое значение, продемонстрировали крайне низкую эффективность фотоконверсии (рис. 17).

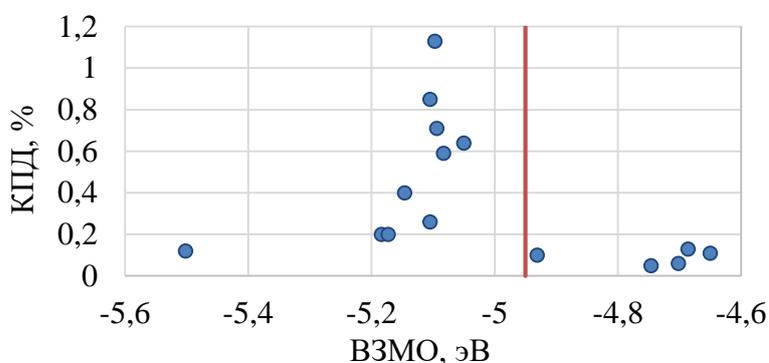


Рис. 17. Зависимость эффективности тестовых DSSC от рассчитанного значения энергии ВЗМО сенсibilизатора.

К графическим результатам относится орбитальное строение молекул – распределение электронной плотности граничных молекулярных орбиталей порфиринов. Анализ этих результатов обычно сводится к установлению, насколько удалены граничные занятые МО от якорной группы и насколько близки к ней граничные вакантные МО. Это

требует непосредственной работы с каждым соединением, что исключает возможность автоматизации или быстрого «скрининга» большого ряда веществ. Тем не менее, анализ локализации орбиталей оказывается весьма полезным при сравнении подобных по структуре соединений, например, в которых изменяется только один заместитель или фрагмент. Так, для порфирина **PS19** расчеты показали большее смещение вакантных МО к якорной группе по сравнению с **PS5** (рис. 18), что может служить прогнозом лучшей инжекции электрона и большей эффективности фотоконверсии DSSC. Полученные нами эмпирические данные подтвердили данное предположение: эффективность соединения **PS19** с цианакрилатной якорной группой оказалась примерно в 1.3 раза выше, чем у соединения **PS5** с карбоксильной группой.

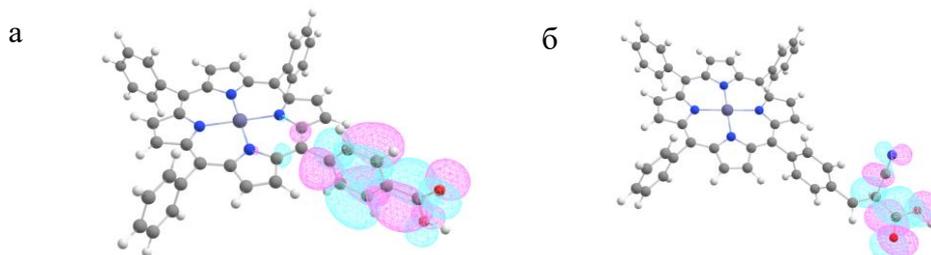


Рис. 18. Локализация HOMO+2 сенсibilизаторов **PS5** (а) и **PS10** (б).

ВЫВОДЫ:

- 1.** Были синтезированы новые порфириновые сенсibilизаторы на основе цинковых комплексов *мезо*-арилпорфиринов А₄ и А₃В-типов, в которых варьируются периферические заместители: тип, количество и соотношение электронодонорных и якорных групп; количество и длина алкильных радикалов; тип и количество дополнительных хромофорных фрагментов; и изучены их физико-химические свойства.
- 2.** С использованием синтезированных соединений были изготовлены тестовые светопреобразующие элементы DSSC, проведены испытания их эффективности и установлена взаимосвязь между структурой порфиринов и фотоэлектрохимическими характеристиками солнечных ячеек.
- 3.** Продемонстрировано, что алкильные заместители увеличивают эффективность сенсibilизатора пропорционально длине цепи от С₁ до С₁₂. Увеличение количества алкильных остатков с 3-х до 6-ти также приводит к росту эффективности фотоконверсии.
- 4.** Показано, что введение якорной группы в структуру сенсibilизатора более эффективно, чем использование координирующих аксиальных лигандов для его нанесения на фотоанод DSSC. Наиболее рациональным является включение якорной группы только в одно *мезо*-положение порфиринового макроцикла при условии замещения остальных электронодонорными группами. Для введения якорной группы в структуру сенсibilизатора могут быть использованы дополнительные арилазо-хромофоры.
- 5.** Показано, что триазиновый цикл является эффективным акцепторным линкером для введения якорных групп в структуру порфирина, однако использование дипорфириновых сенсibilизаторов с триазиновым линкером не приводило к улучшению показателей фотоконверсии DSSC.
- 6.** Продемонстрировано, что квантово-химическое моделирование локализации граничных орбиталей методами DFT позволяет прогнозировать эффективность сенсibilизатора в ряду подобных по структуре соединений. При этом численные параметры, такие как значения энергии ВЗМО, НСМО и ширина энергетической щели не коррелируют однозначно с эффективностью DSSC, однако могут служить надежным критерием для предсказания принципиальной возможности регенерации сенсibilизатора выбранной редокс-парой электролита.

Лидерные соединения, полученные в настоящей работе, могут быть использованы для создания новых тонкопленочных наноматериалов для органической и гибридной фотовольтаики на основе смешанно-замещенных производных фталоцианина и порфирина несимметричного строения, а также их гетероструктур с фуллеренами и квантовыми точками.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи:

- 1) Ezhov A.V.** Approaches to Improve Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells / A.V. Ezhov, K.A. Zhdanova, N.A. Bragina, A.F. Mironov // *Macroheterocycles*. – 2016. – Vol. 9. – P. 337-352.
- 2) Ежов А.В.** Синтез и сравнение свойств металлокомплексов мезо арилзамещенных порфиринов как потенциальных красителей для солнечных ячеек / А.В. Ежов, Ф.Ю. Вьяльба, К.А. Жданова, А.Ф. Миронов, К.Ю. Жижин, Н.А. Брагина // *Тонкие химические технологии*. – 2018. – Том 13, №2. – С. 74-83.
- 3) Ezhov A.V.** Synthesis of donor- π -acceptor porphyrins for DSSC: DFT-study, comparison of anchoring mode and effectiveness / A.V. Ezhov, F.Yu. Vyal'ba, K.A. Zhdanova,

- A.P. Zhdanov, K.Yu. Zhizhin, I.N. Klyukin, N.A. Bragina, A.F. Mironov // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. – 2020. – Vol. 24, No. 4 – P. 538-547.
- 4) **Ezhov A.V.** Synthesis of Zn(II) porphyrin dyes and revealing an influence of their alkyl substituents on performance of dye-sensitized solar cells / A.V. Ezhov, A.E. Aleksandrov, K.A. Zhdanova, A.P. Zhdanov, I.N. Klyukin, K.Yu. Zhizhin, N.A. Bragina, A.F. Mironov, A.R. Tameev // *Synthetic Metals*. – 2020. – Vol. 269. – Article 116567.

Тезисы:

- 1) Ежов А.В. Конъюгаты порфирина – клосо-декаборат для сенсibilизированных красителем солнечных ячеек / **А.В. Ежов**, К.А. Жданова, А.П. Жданов, Н.А. Брагина // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. – С. 459.
- 2) Коновалова Н.В. Сенсibilизированные порфиринами солнечные элементы: молекулярный дизайн и фотовольтаические свойства. / Н.В. Коновалова, **А.В. Ежов**, Н.А. Брагина // VI Международная молодежная школа по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. – Туапсе, 2016. – С. 36.
- 3) Ежов А.В. Разработка синтеза тетрафенилпорфириновых красителей для светопреобразующих устройств / **А.В. Ежов**, Ф.Ю. Вяльба, К.А. Жданова, Н.А. Брагина, А.Ф. Миронов. // Конференция ГНИИ «НАЦРАЗВИТИЕ». – Санкт-Петербург, 2017. – С. 40–44.
- 4) Zhganova K. Synthesis and properties of amphiphilic porphyrin trimmers / K. Zhdanova, **A. Ezhov**, N. Bragina, A. Mironov. // International scientific conference «Science.Research.Practice». – Saint Petersburg, 2017. – P. 58–60.
- 5) Вяльба Ф.Ю. Дизайн компонентов светопреобразующих устройств на основе замещенных тетрафенилпорфиринов / Ф.Ю. Вяльба, **А.В. Ежов**, К.А. Жданова, Н.А. Брагина, А.Ф. Миронов // ИНЭОС OPEN SELECT. – Москва, 2017. – С. 133–134.
- 6) Ежов А.В. Металлокомплексы мезо-арилзамещенных порфиринов как потенциальные красители для солнечных ячеек / **А.В. Ежов**, Ф.Ю. Вяльба, Э.П. Сидорова, К.А. Жданова, А.П. Жданов, А.Ф. Миронов, К.Ю. Жижин, Н.А. Брагина // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва, 2018. – С. 216–217.
- 7) Смирнова А.И. Светопоглощающая способность тонкопленочных мезогенных материалов на основе композиций производных фталоцианина и порфина А₃В-типа / А.И. Смирнова, И.В. Березин, **А.В. Ежов**, Н.А. Брагина, Н.Е. Галанин, Г.П. Шапошников, Н.В. Усольцева // X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – Суздаль, 2018. – С. 296.
- 8) Солдатова К.М. Моделирование спектров поглощения производных порфина А₃В-типа методом TD-DFT / К.М. Солдатова, А.И. Смирнова, Н.И. Гиричева, **А.В. Ежов**, Н.А. Брагина, Н.В. Усольцева // X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – Суздаль, 2018. – С. 296–297.
- 9) Zhdanova K.A. Synthesis of functionalized meso-arylporphyrins for potential application in DSSC / K.A. Zhdanova, F.Yu. Vyal'ba, **A.V. Ezhov**, N.A. Bragina. // 8th International Workshop «Organic Electronic of Highly-Correlated Molecular Systems». – Suzdal 2018. – P. 28.
- 10) Ezhov A. Meso-substituted porphyrins as sensitizers for dye-sensitized solar cells / **A. Ezhov**, F. Vyal'ba, A. Zaytsev, K. Zhdanova, A. Zhdanov, A. Smirnova, N. Bragina. // 8th International Workshop «Organic Electronic of Highly-Correlated Molecular Systems». – Suzdal, 2018. – P. 38.
- 11) Ezhov A.V. The influence of alkyl substituents on the efficiency of porphyrine dyes in DSSC / **A.V. Ezhov**, F.Yu. Vyal'ba, M.M. Lavrov, K.A. Zhdanova, A.P. Zhdanov, N.A. Bragina. // XIII International Conference «Synthesis and Application of Porphyrins and Their Analogues». – Silver Plyos, 2019. – P. 41.