

**СИНТЕЗ И СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК**

**А.В. Ежов^{1,@}, Ф.Ю. Вяльба¹, К.А. Жданова¹, А.Ф. Миронов¹, К.Ю. Жижин^{1,2},
Н.А. Брагина¹**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: artem.ejov@gmail.com

Разработаны подходы к синтезу новых мезо-арилпорфиринов с высшими алкоксильными заместителями – потенциальных красителей для фотовольтаики. Получены три различных типа структур порфиринов: симметричный тетраарилзамещенный порфирин (**P1**), несимметричные (типа A_3B) с введением донорных (**P2**) или акцепторных заместителей через 1,3,5-триазиновый фрагмент (**P3**), а также их цинковые металлокомплексы (**Zn-P1**, **Zn-P2**, **Zn-P3**, соответственно). Проведено сравнение спектральных характеристик синтезированных веществ. Для полученных красителей проведена оптимизация геометрии и визуализация распределения электронной плотности с помощью расчетных методов, основанных на теории функционала плотности (DFT). Установлено, что более оптимальным расположением граничных вакантных молекулярных орбиталей обладает соединение **Zn-P3**, содержащее якорные карбоксильные группы. В результате исследования показано, что наибольшее влияние на эффективность ячеек с использованием описанных соединений оказывает пространственное расположение красителя при нанесении на электрод и, как следствие, количество его молекул на единицу площади полупроводника.

Ключевые слова: синтез, порфирины, металлокомплексы, красители, фотовольтаика, теория функционала плотности (DFT).

**SYNTHESIS AND PROPERTIES COMPARISON OF MESO-ARYLPORPHYRINS
METAL COMPLEXES AS POTENTIAL DYES FOR SOLAR CELLS**

**A.V. Ezhov^{1,@}, F.Yu. Vyalba¹, K.A. Zhdanova¹, A.F. Mironov¹, K.Yu. Zhizhin^{1,2},
N.A. Bragina¹**

¹Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

@Corresponding author, e-mail: artem.ejov@gmail.com

This work is dedicated to the synthesis of porphyrin metal complexes for creation of dye-sensitized solar cells (DSSC). Three different dyes were synthesized – zinc complexes of porphyrins containing alkoxy substituents: with symmetric structure (**Zn-P1**), as well as asymmetric (type A_3B) with the introduction of a donor (**Zn-P2**) or an acceptor (**Zn-P3**) substituents via the 1,3,5-triazine fragment. The spectral characteristics of the synthesized substances are compared. For all the obtained dyes, geometry optimization and visualization of the electron density distribution were carried out using computational methods based on the density functional theory (DFT). The location of the frontier unbound molecular orbitals is more optimal when an acceptor substituent containing anchor groups is introduced via the triazine moiety.

However, the use of ligands containing an anchor group simplifies the synthesis of the dye and opens up more possibilities for varying both the ligand and the introduced donor substituents. As a result, it was concluded that the spatial distribution of the dye, when applied to the electrode and, consequently, the number of its molecules per unit area of the semiconductor, can have the greatest effect on the efficiency of a cell using the described compounds.

Keywords: synthesis, porphyrins, metal complexes, dyes, photovoltaics, density functional theory (DFT).

Поиск и разработка альтернативных источников энергии является актуальным вопросом современности. Одним из возможных решений данного вопроса является использование практически неисчерпаемой солнечной энергии. В настоящее время предложено множество типов светопреобразующих устройств, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [1]. Одним из направлений фотоники является разработка так называемых сенсibilizированных красителем солнечных ячеек (*Dye Sensitized Solar Cells*, DSSC или DSC, ячейки Гретцеля). Эти устройства стали предметом ряда исследований, начиная с работ научной группы под руководством Гретцеля, представленных в 1991 году [2]. DSSC могут быть отнесены к третьему поколению солнечных ячеек, к группе тонкослойных устройств [1].

Они являются перспективными фотовольтаическими устройствами, обладают рядом преимуществ, в частности, простотой изготовления, а при решении ряда технологических проблем – и конкурентоспособным соотношением цена/эффективность.

Схематичное изображение типичной ячейки Гретцеля приведено на рис. 1, где слева представлена схема переноса электрона с учетом энергетических уровней в такой системе. Под действием света происходит переход красителя в возбужденное состояние и перенос электрона в полосу пропускания полупроводника (диоксида титана). Электрод и противэлектрод помещены в раствор редокс-электролита, с участием которого происходят окислительно-восстановительные реакции, возвращающие краситель в исходное состояние.

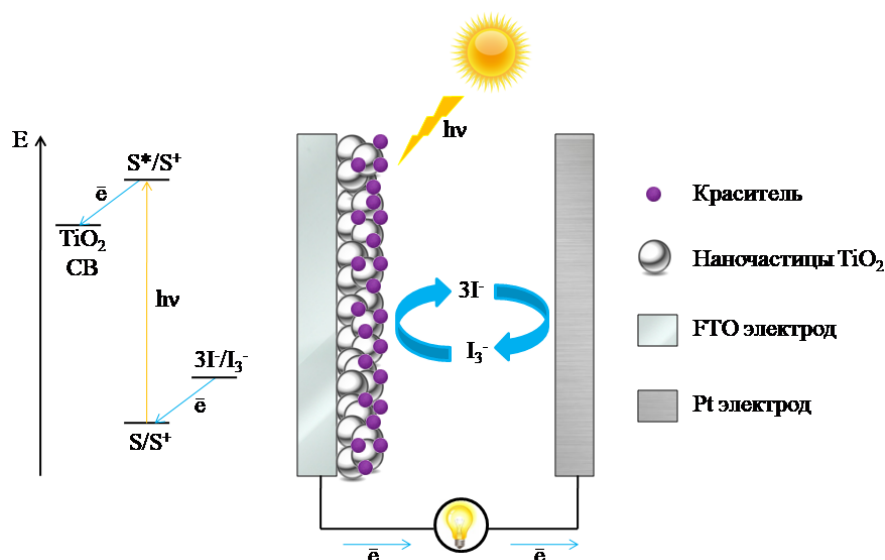


Рис. 1. Простейшая схема DSSC и схема переноса электрона в DSSC.

Каждый из компонентов схемы вносит свой вклад в эффективность преобразования солнечной энергии, поэтому для достижения лучших результатов может использоваться целый ряд подходов и модификаций [3]. Однако большинство работ в данной области посвящены центральному элементу данных устройств – красителю. Многочисленными научными группами в качестве красителей DSSC предложено множество соединений различных классов [4]. Долгое время лидирующие позиции занимали рутениевые комплексы, однако новых рекордов эффективности удалось достичь с использованием красителей на основе синтетических порфиринов

[5, 6]. Использование порфиринов и их производных можно отнести к биомиметике, так как именно такие соединения участвуют в процессах поглощения солнечной энергии фотосинтезирующими бактериями и растениями. К преимуществам синтетических порфириновых красителей можно отнести эффективное светопоглощение в видимой области, высокую фотохимическую и электрохимическую стабильность и широкие возможности по модификации структуры этих соединений. В связи с этим целью данной работы явился синтез порфириновых красителей, анализ их молекулярного и электронного строения с помощью расчетных методов.

Результаты и их обсуждение

Дизайн красителей для DSSC зачастую основывается на схеме донор-π-акцептор с включением алкильных цепей. Разделение донорной и акцепторной части обеспечивает более эффективный перенос электрона с красителя на полупроводник [7]. Разделение в пространстве между частями красителя может обеспечиваться π-спейсером.

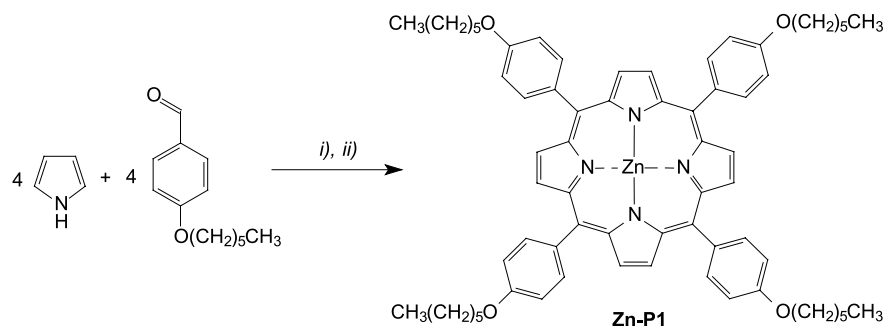
Интересным реагентом с этой точки зрения является цианурхлорид (2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин), который позволяет осуществлять сборку отдельных фрагментов вокруг 1,3,5-триазинового цикла. Одним из преимуществ данного реагента является возможность поэтапного введения нуклеофильных заместителей путем изменения только температуры реакции и соотношения реагентов, что открывает сравнительно простой путь к получению конъюгатов, несущих три различных фрагмента [8]. В литературе встречаются примеры использования триазиновых фрагментов в качестве боковых заместителей порфирина [9], основы для создания мультипорфириновых красителей [10, 11], для связывания двух различных красителей с фуллереном [12] и т.д. Известно, что введение алкильных цепей способствует снижению рекомбинации заряда и более равномерному нанесению красителя, а длина цепи может оказывать значительное влияние на фотоэлектрохимические свойства ячейки. В связи с этим, задачами нашего исследования являлась разработка подходов к синтезу мезо арилпорфиринов с высшими алкоксильными заместителями типа A_4 и A_3B , а также сравнение эффективности использования триазинового

фрагмента для введения донорных заместителей или для введения акцепторов, несущих якорные группы. Порфирин **Zn-P3** имел карбоксильные якорные группы, в то время как структура **Zn-P1** и **Zn-P2** не предполагает непосредственного введения якорных групп. Поэтому для соединений **Zn-P1** и **Zn-P2** планируется использовать зарекомендовавший себя метод нанесения красителей на электрод через лиганды [9, 13, 14]. Такие лиганды должны содержать карбоксильную группу, способную связываться с полупроводниковыми оксидами металлов, и азотистый гетероцикл, способный координировать цинковые металлокомплексы порфиринов (например, может быть использована изоникотиновая кислота).

Для получения алкоксизамещенных порфиринов в качестве основной стратегии синтеза была выбрана монопиррольная конденсация с использованием функционализированных бензальдегидов. Данный подход позволяет получить как симметрично, так и несимметрично замещенные порфирины с высокими выходами. Можно выделить ряд преимуществ этого подхода: упрощение схемы синтеза, легкость выделения целевых продуктов, высокие выходы целевых соединений.

Для синтеза целевых соединений на первом этапе получали 4-гексилоксибензальдегид с использованием метода [15]. Симметричный порфирин **P1** получали монопиррольной конденсацией по методу Линдсея из пиррола и 4-гексилоксибензальдегида, с использованием эфирата трехфтористого бора в качестве катализатора и 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ) в качестве окислителя на второй стадии реакции (схема 1).

Схема 1



Условия реакций и реагенты: i) CH_2Cl_2 , инертная атмосфера, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 0.5 ч, затем DDQ 2 ч; ii) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 7 ч.

Синтез несимметрично замещенных целевых соединений оказался более сложной задачей ввиду необходимости введения полярных заместителей в порфирин, содержащий гидрофобные алкильные цепи. Сначала получали моноаминозамещенный порфирин-предшественник по разработанной нами ранее методике [16]. Краситель **P2**, имеющий донорный заместитель, синтезировали исходя из 5-(4-ами-

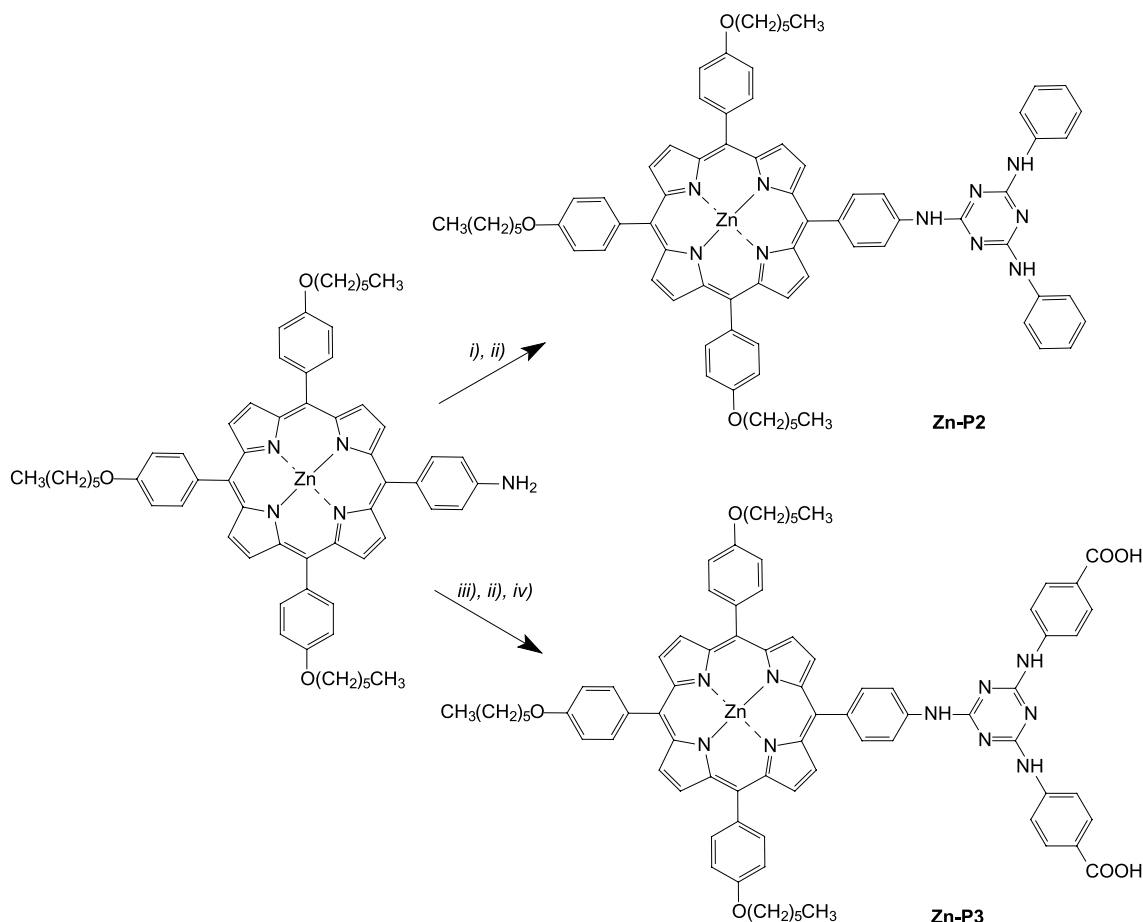
нофенил)-10,15,20-трис(4-гексилоксифенил)порфирина, который вводили в реакцию нуклеофильного замещения с цианурхлоридом. Данная реакция протекает региоселективно. Так, при проведении реакции при 0°C происходило замещение лишь одного положения цианурхлорида, тогда как добавление избытка анилина и кипячение приводило к дальнейшему замещению хлора на анилин и к получе-

нию целевого соединения (схема 2). Для синтеза **P3** также была использована вышеописанная реакция с цианурхлоридом, но с применением этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты (бензокаина) вместо анилина (схема 2).

Цинковые комплексы **Zn-P1** и **Zn-P2** получали по стандартному методу путем взаимодействия

с избытком ацетата цинка. **Zn-P3** был синтезирован из полученного сложного эфира **P3**, который затем омыляли гидроксидом калия в смеси ТГФ/метанол/вода с получением целевого соединения (схемы 1, 2). Таким образом, нами были подобраны условия получения и выделения целевых металлокомплексов мезо-арилпорфиринов.

Схема 2



Условия реакций и реагенты: i) DIPEA, цианурхлорид, 0 °С, 1 ч, затем PhNH₂, 25 °С, 12 ч, затем PhNH₂, 66 °С, 24 ч; ii) Zn(OAc)₂·2H₂O, CH₂Cl₂/MeOH, 7 ч; iii) DIPEA, цианурхлорид, 0 °С, 1 ч, затем бензокаин, 25 °С, 12 ч, затем бензокаин, 66 °С, 24 ч; iv) KOH, ТГФ/MeOH/H₂O, 7 ч.

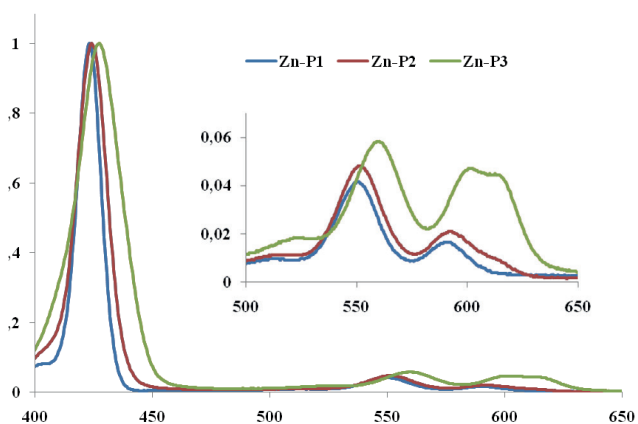


Рис. 2. Спектры поглощения цинковых комплексов порфиринов **Zn-P1**, **Zn-P2** и **Zn-P3**.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) трех целевых соединений приведены на рис. 2. Для красителей **Zn-P1** и **Zn-P2** наблюдалась полоса Soret на 423 и 424 нм соответственно и по две Q-полосы на 551 и 591 нм, характерные для металлокомплексов порфиринов. Для соединения **Zn-P3** наблюдались bathochromный сдвиг полосы Soret на 4 нм и Q-полос на 10 нм и сильное уширение длинноволновой полосы. Предположительно, это может являться результатом межмолекулярного координирования между карбоксильными группами и атомами цинка [17].

Чтобы получить представление о распределении электронной плотности на граничных молекулярных орбиталях, для трех целевых структур проведе-

ны квантово-химические расчеты с использованием программы Firefly 8.2 [18], которая частично основана на исходном коде GAMESS (US) [19] и интерфейсах FireflyCommander и MacMolPlt [20]. Расчеты проводились на основе теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP/6-31G(d) [21, 22]. Для ускорения расчетов все гексилокси-заместители были сокращены до метокси-групп. На рис. 3 представлены рассчитанные уровни энергии для соединений **Zn-P1** и **Zn-P2** с изоникотиновой кислотой в качестве лиганда и непосредственно соединения **Zn-P3**. На рис. 4 представлена визуализация распределения электронной плотности на верхних занятых (HOMO – HOMO-3) и нижних вакантных (LUMO – LUMO+3) молекулярных орбиталях.

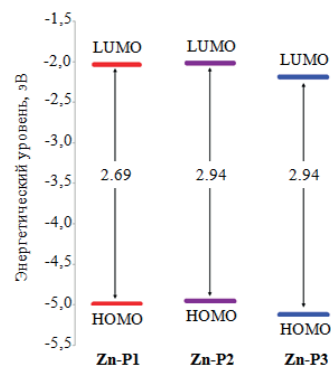


Рис. 3. Энергетические уровни граничных орбиталей исследованных красителей.

	Zn-P1	Zn-P2	Zn-P3
LUMO+3			
LUMO+2			
LUMO+1			
LUMO			
HOMO			

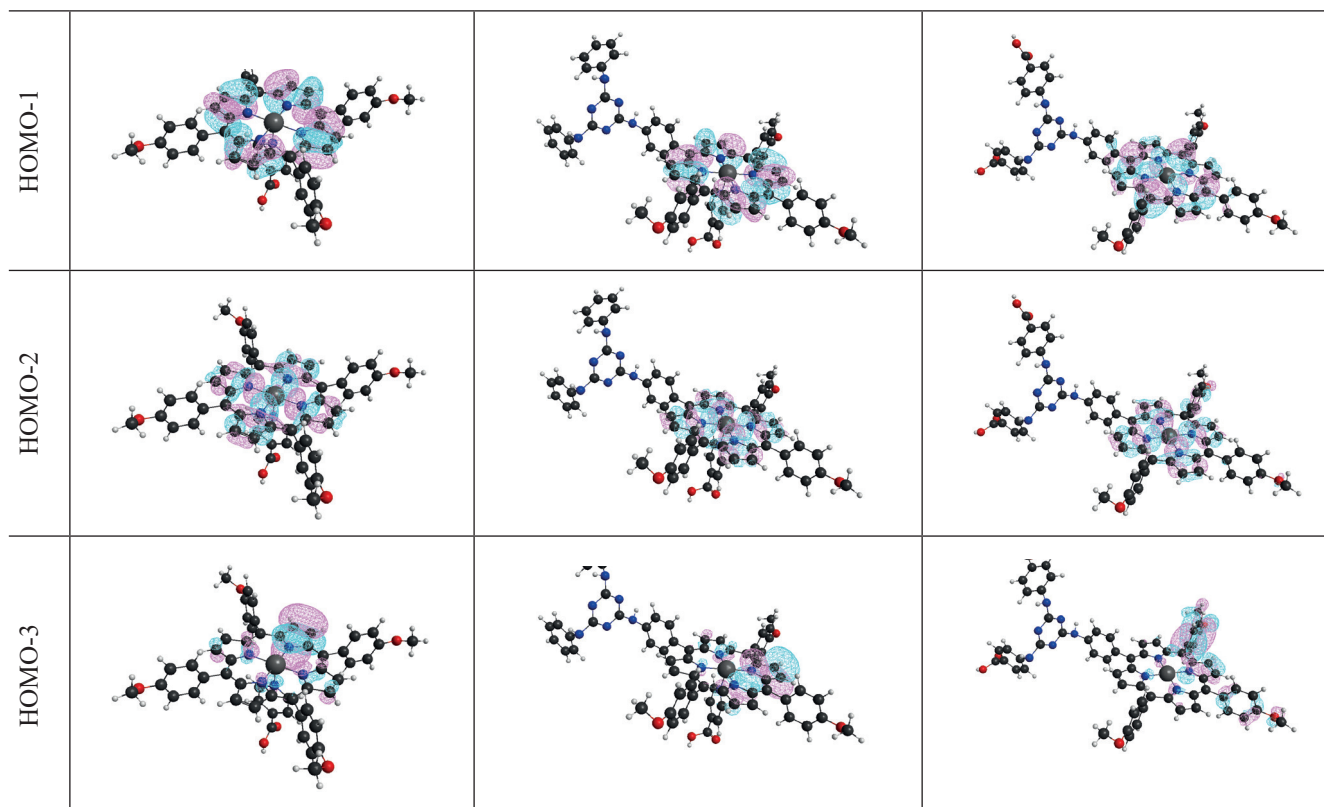


Рис. 4. Распределение электронной плотности на граничных орбиталях синтезированных красителей.

В идеальном случае электронная плотность НОМО должна быть сосредоточена как можно дальше от якорной группы, а LUMO – как можно ближе к якорной группе. Для всех соединений электронная плотность, близкая к якорной группе, наблюдается только на LUMO+2, а в случае с **Zn–P1** и **Zn–P3** – также на LUMO+3. Таким образом, можно предположить, что использование триазинового фрагмента подходит как для введения акцепторных частей молекулы с якорными группами, так и для присоединения дополнительных донорных фрагментов. У красителя **Zn–P2** LUMO+3 расположена на триазиновом фрагменте удаленно от якорной группы, что является недостатком с точки зрения дизайна красителей для DSSC. С другой стороны, использование лиганда (для соединений **Zn–P1** и **Zn–P2**) является более гибким подходом, в том числе позволяющим значительно улучшить результаты путем выбора его оптимальной структуры [9, 23].

Для исследованных соединений эффективность ячейки, скорее всего, будет в большей степени зависеть от плотности нанесения красителя и ориентации на поверхности диоксида титана, т.е. от параметров, которые для **Zn–P3** должны существенно отличаться от аналогичных для **Zn–P1** и **Zn–P2**. Следующим этапом исследования станет сборка фотоэлектродов с использованием синтезированных красителей и экспе-

риментальное сравнение их фотоэлектрохимических свойств.

Экспериментальная часть

Хлористый метилен и хлороформ перегоняли над пентоксидом фосфора, пиррол – над гидридом кальция, ТГФ – над LiAlH_4 . Электронные спектры поглощения (ЭСП) записаны на спектрометре Shimadzu UV-1800 (Япония) в хлористом метиле. Спектры ЯМР получали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц, измерения проводили по шкале δ , внутренний стандарт ТМС, растворитель CDCl_3 . Масс-спектры регистрировали с использованием масс-спектрометра с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией и время пролетным масс-анализатором (MALDI-TOF), матрица – 3,5-дигидроксибензойная кислота. Индивидуальность полученных соединений доказывали методом ТСХ на пластинках TLC Silicagel 60 F254 (Merck). Для колоночной хроматографии использовали силикагель Silica 60 0.04-0.064 мм / 230-400 меш ASTM (Macherey-Nagel GmbH and Co. KG).

5,10,15,20-Тетраис(4-гексилоксибензил)-порфин (P1). В 100 мл CH_2Cl_2 перемешивали 0.307 г (1.5 ммоль) 4-гексилоксибензальдегида и 0.1 г (1.5 ммоль) пиррола в течение 5 мин, затем добавля-

ли 1 мл этанола и 20 мкл $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и перемешивали 30 мин в токе аргона при комнатной температуре без доступа света. Затем в реакционную смесь добавляли 0.3 г DDQ, обеспечивали доступ воздуха и света и перемешивали 2 ч. Экстрагировали в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{вода}$. Органический слой несколько раз промывали водой и концентрировали на роторном испарителе, целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент хлористый метилен–гексан, 3:1) и сушили над P_2O_5 . Выход: 0.151 г (40%). R_f 0.5 (хлористый метилен–гексан, 3:1). ЭСП (CH_2Cl_2 , λ_{max} , нм): 419; 515; 548; 592; 649 (1:0.14:0.10:0.04:0.03). ^1H -ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.) 8.90 (br.s, 8H, β -pyrrole), 8.14 (d, 8H, α -Ph), 7.30 (d, 8H, β -Ph), 4.04 (t, 8H, OCH_2), 1.80 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.47 (m, 16H, $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.34 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.91 (t, 12H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Масс-спектр, m/z : найдено 960.2 $[\text{M}+1]^+$, рассчитано 959.3.

5-(4-[4,6-Ди(фениламино)-1,3,5-триазин-2-иламино]фенил)-10,15,20-трис(4-гексилоксифенил)-порфин (P2). К 0.050 г (0.054 ммоль) 5-(4-аминофенил)-10,15,20-трис(4-гексилоксифенил)порфина в 3 мл ТГФ прибавляли по каплям 10.5 мкл (0.060 ммоль) DIPEA и перемешивали в токе аргона при 0 °С в течение 5 мин, затем прибавляли 0.010 г (0.054 ммоль) цианурхлорида в 2 мл ТГФ и продолжали перемешивание в течение 30 мин, контролируя протекание реакции с помощью ТСХ. Затем убрали ледяную баню, оставляли реакционную массу нагреться до комнатной температуры и прибавляли 0.010 г (0.11 ммоль) анилина, перемешивали в течение ночи, прибавляли еще 0.102 г (1.1 ммоль) анилина и кипятили на масляной бане в течение 24 ч. Реакционную массу концентрировали на роторном испарителе. Продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент хлористый метилен). Выход: 0.035 г (55%). R_f 0.5 (этилацетат–гексан, 1:4). ЭСП (CH_2Cl_2 , λ_{max} , нм): 423; 520; 557; 593; 651 (1:0.044:0.034:0.016:0.020). ^1H -ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 8.87+8.83 (m, 8H, β -pyrrole), 8.12 (d, 6H, RO-Ph), 8.05 (d, 2H, -NH-Ph-Porph), 7.76 (m, 6H, -NH-Ph-Porph + -NH-Ph), 7.36-7.23 (m, 12H, RO-Ph + -NH-Ph), 6.60 (br.s, 2H, NH), 4.21 (t, 6H, OCH_2), 1.98 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.67–1.59 (m, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.48–1.20 (m, 12H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0.87 (t, 9H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Масс-спектр, m/z : найдено 1150.5 $[\text{M}+1]^+$, рассчитано 1149.4.

5-(4-[4,6-Бис(4-этилоксикарбонилфениламино)-1,3,5-триазин-2-иламино]фенил)-10,15,20-трис(4-гексилоксифенил)-порфин (P3).

К 0.050 г (0.054 ммоль) 5-(4-аминофенил)-10,15,20-трис(4-гексилоксифенил)порфина в 3 мл ТГФ прибавляли по каплям 10.5 мкл (0.06 ммоль) DIPEA и перемешивали в токе аргона при 0 °С 5 мин, затем прибавляли 0.010 г (0.054 ммоль) цианурхлорида в 2 мл ТГФ и продолжали перемешивание в

течение 30 мин, контролируя протекание реакции с помощью ТСХ. Затем убрали ледяную баню, оставляли реакционную массу нагреться до комнатной температуры и прибавляли 0.018 г (0.11 ммоль) бензокаина, перемешивали в течение ночи, прибавляли еще 0.182 г (1.1 ммоль) бензокаина и кипятили на масляной бане в течение 24 ч. Реакционную массу концентрировали на роторном испарителе. Продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент хлористый метилен). Выход: 0.035 г (49%). R_f 0.15 (этилацетат–гексан, 1:4). ЭСП (CH_2Cl_2 , λ_{max} , нм): 423; 520; 555; 593; 647 (1:0.052:0.041:0.022:0.034). ^1H -ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 8.87+8.83 (m, 8H, β -pyrrole), 8.12 (d, 6H, RO-Ph), 8.05-7.99 (m, 6H, -NH-Ph-Porph + -NH-Ph-COOEt), 7.76 (m, 6H, -NH-Ph-Porph + -NH-Ph), 7.36-7.23 (m, 12H, RO-Ph + -NH-Ph), 6.60 (br.s, 2H, NH), 4.30 (s, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.21 (t, 6H, OCH_2), 1.98 (m, 6H, OCH_2CH_2); 1.67–1.59 (m, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 1.48–1.20 (m, 15H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ + $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 0.87 (t, 9H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Масс-спектр, m/z : найдено 1294.8 $[\text{M}+1]^+$, рассчитано 1293.6.

Общая методика получения металлокомплексов

К 1 экв. порфиринов **P1–P3** в хлороформе добавляли 10 экв. дигидрата ацетата цинка в метаноле, перемешивали 7 ч. О завершении реакции судили по данным спектрального анализа. Реакционную массу упаривали, остаток растворяли в хлороформе, отфильтровывали от неорганических солей, переосаждали из диэтилового эфира, получая металлокомплексы.

Цинковый комплекс 5,10,15,20-тетра-кис(4-гексилоксифенил)порфина (Zn-P1) получали из 0.1 г порфирина **P1** и 0.217 г (1 ммоль) дигидрата ацетата цинка. Выход: 0.103 г (98%). ЭСП (CH_2Cl_2 , λ_{max} , нм): 423; 551; 591 (1:0.042:0.016).

Цинковый комплекс 5-(4-[4,6-ди(фениламино)-1,3,5-триазин-2-иламино]фенил)-10,15,20-трис(4-гексилоксифенил)-порфина (Zn-P2) получали из 0.035 г порфирина **P2** и 0.65 г (0.30 ммоль) дигидрата ацетата цинка. Выход: 0.36 г (98%). ЭСП (CH_2Cl_2 , λ_{max} , нм): 424; 551; 592 (1:0.051:0.021).

Цинковый комплекс 5-(4-[4,6-бис(4-карбок-сифениламино)-1,3,5-триазин-2-иламино]фенил)-10,15,20-трис(4-гексилоксифенил)-порфина (Zn-P3). На первом этапе получали цинковый комплекс 5-(4-[4,6-бис(4-этилоксикарбонилфениламино)-1,3,5-триазин-2-иламино]фенил)-10,15,20-трис(4-гексилоксифенил)-порфина согласно стандартному методу. Выход: 0.036 г (97%). ЭСП (CH_2Cl_2 , λ_{max} , нм): 425; 552; 593 (1:0.053:0.032). Далее проводили омыление сложноэфирной связи: полученный цинковый комплекс растворяли в 15 мл ТГФ, приливали раствор 0.144 г (2.57 ммоль) КОН в 10 мл смеси метанол–вода, 1:1, перемешивали при

комнатной температуре в течение 12 ч. Реакционную массу концентрировали на роторном испарителе и экстрагировали в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{вода}$ с добавлением разбавленной соляной кислоты до нейтрализации водной фазы. Продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент хлористый метилен–метанол, 9:1). Выход: 0.029 г (85%). R_f 0.2 (хлористый метилен–метанол, 9:1). ЭСП (CH_2Cl_2 , λ_{max} , нм): 427; 560; 601 (1:0.058:0.047). ^1H -ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 8.87+8.83 (m, 8H, β -pyrrole), 8.67 (br.s, 1H, COOH) 8.12 (d, 6H, RO-Ph), 8.05–7.99 (m, 6H, -NH-Ph-Porph + -NH-Ph-COOEt), 7.76 (m, 6H, -NH-Ph-Porph + -NH-Ph), 7.36–7.23 (m, 12H, RO-Ph + -NH-Ph), 6.60 (br.s, 2H, NH), 4.21 (t, 6H, OCH_2), 1.98 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.67–1.59 (m, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.48–1.20 (m, 12H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0.87 (t, 9H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Масс-спектр, m/z : найдено 1358.0 $[\text{M}+1]^+$, рассчитано 1356.9.

Выводы

Разработаны подходы к получению красителей для светопреобразующих устройств на основе цин-

ковых комплексов мезо-арилпорфиринов с непосредственным введением якорной группы, либо требующих использования координирующих лигандов. Спектральные характеристики, а также DFT-расчеты показывают, что оба подхода могут быть использованы для дизайна красителей для DSSC. Согласно расчетам, более выгодной геометрией обладало соединение **Zn-P3**. Однако структуры **Zn-P1** и **Zn-P2**, способные к координированию с полупроводниковой поверхностью через лиганды, несколько проще синтезировать, а, кроме того, они открывают больше возможностей как по варьированию самого лиганда, так и по введению различных донорных заместителей. Тем не менее, окончательный вывод о фотоэлектронической эффективности красителей можно будет сделать только после экспериментального исследования тестовых солнечных ячеек.

Работа выполняется при поддержке гранта «Университетский» Московского технологического университета (тема НИЧ-39) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-01039).

Список литературы / References:

1. Bagher A.M., Vahid M.M.A., Mohsen M. Types of solar cells and application // Am. J. Optics and Photonics. 2015. V. 3. № 5. P. 94–113.
2. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films // Nature. 1991. V. 353. P. 737–740.
3. Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Bragina N.A., Mironov A.F. Approaches to improve efficiency of dye-sensitized solar cells // Macroheterocycles. 2016. V. 9. № 4. P. 337–352.
4. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. Dye-sensitized solar cells // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6595–6663.
5. Yella A., Mai C.-L., Zakeeruddin S.M., Chang S.-N., Hsieh C.-H., Yeh C.-Yu, Grätzel M. Molecular engineering of push-pull porphyrin dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells: the role of benzene spacers // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 2973–2977.
6. Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B.F.E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin Md.Kh., Grätzel M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers // Nature Chemistry. 2014. V. 6. P. 242–247.
7. Lu F., Zhang J., Zhou Y., Zhao Y., Zhang B., Feng Y. Novel D- π -A porphyrin dyes with different alkoxy chains for use in dye-sensitized solar cells // Dyes and Pigments. 2016. V. 125. P. 116–123.
8. Blotny G. Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis // Tetrahedron. 2006. V. 62. P. 9507–9522.

9. Zhang J.-X., Han F.-M., Liu J.-C., Li R.-Z., Jin N.-Z. Self-assemblies formed by isonicotinic acid analogues axially coordinating with zinc porphyrin via pyridyl unit: Synthesis and application in dye sensitized solar cells // Tetrahedron Lett. 2016. V. 57. № 17. P. 1867–1872.
10. Zervaki G.E., Papastamatakis E., Angaridis P.A., Nikolaou V., Singh M., Kurchania R., Kitsopoulos T.N., Sharma G.D., Coutsolelos A.G. A propeller-shaped, triazine-linked porphyrin triad as efficient sensitizer for dye-sensitized solar cells // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. P. 1020–1033.
11. Coutsolelos A.G., Zervaki G., Tsaka V., Vatikioti A., Nikolaou V., Sharma G.D., Georgakaki I. Triazine di(carboxy)porphyrin dyad versus a triazine di(carboxy)porphyrin triad for sensitizers in DSSCs // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 30. P. 13550–13564.
12. Kuhri S., Charalambidis G., Angaridis P.A., Lazarides T., Pagona G., Tagmatarchis N., Coutsolelos A.G., Guldi D.M. New approach for the photosynthetic antenna-reaction center complex with a model organized around an s-triazine linker // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 2049–2057.
13. Cao J., Liu J.-C., Chen L.-W., Li R.-Z., Jin N.-Z. Two new self-assemblies of two zinc porphyrin with isonicotinic acid by metal-ligand axial coordination and their applications in supramolecular solar cell // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. № 29. P. 3851–3854.
14. KC C.B., Stranius K., D'Souza P., Subbaiyan N.K., Lemmetyinen H., Tkachenko N.V., D'Souza F. Sequential photoinduced energy and electron transfer directed improved performance of the supramolecular solar cell of a zinc porphyrin–zinc phthalocyanine conjugate modified TiO_2 surface // J. Phys. Chem. C.

2013. V. 117. № 2. P. 763–773.

15. Федулова И.Н., Брагина Н.А., Новиков Н.В., Угольников О.А., Миронов А.Ф. Синтез липофильных тетрафенилпорфиринов для создания липидпорфириновых ансамблей // Биоорг. химия. 2007. Т. 33. № 6. С. 635–639.

Fedulova I.N., Bragina N.A., Novikov N.V., Ugol'nikova O.A., Mironov A.F. Synthesis of lipophilic tetraphenylporphyrins for the lipid-porphyrin ensembles creation // Bioorganicheskaya khimiya (Bioorganic Chemistry). 2007. V. 33. № 6. P. 635–639 (in Russ.).

16. Жданова К.А., Жданов А.П., Ежов А.В., Брагина Н.А., Жижин К.Ю., Ушакова И.П., Миронов А.Ф., Кузнецов Н.Т. Синтез аминоксодержащих мезо-арилзамещенных порфиринов и их конъюгатов с клозо-декаборатным анионом // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 1. С. 194–200.

Zhdanova K.A., Zhdanov A.P., Ezhov A.V., Bragina N.A., Zhizhin K.Yu., Ushakova I.P., Mironov A.F., Kuznetsov N.T. Synthesis of amino-containing meso-aryl-substituted porphyrins and their conjugates with clozo-decaborate anion // Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya (Russ. Chem. Bull.) 2014. № 1. P. 194–200 (in Russ.).

17. Shmilovits M., Vinodu M., Goldberg I. Coordination polymers of tetra(4-carboxyphenyl)-

porphyrins sustained by tetrahedral zinc ion linkers // Crystal Growth & Design. 2004. V. 4. № 3. P. 633–638.

18. Granovsky A.A. Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

19. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347–1363.

20. Bode B.M., Gordon M.S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS // J. Mol. Graphics and Modeling. 1999. V. 16. № 3. P. 133–138.

21. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. Gen. Phys. 1988. V. 38. № 6. P. 3098–3100.

22. Lee C., Yang W., Parr R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1988. V. 37. № 2. 785–789.

23. Subbaiyan N.K., Wijesinghe C.A., D'Souza F. Supramolecular solar cells: surface modification of nanocrystalline TiO₂ with coordinating ligands to immobilize sensitizers and dyads via metal-ligand coordination for enhanced photocurrent generation // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 14646–14647.

Об авторах:

Ежов Артем Викторович, аспирант кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Вяльба Федор Юрьевич, студент 5 курса кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Жданова Ксения Александровна, кандидат химических наук, ассистент кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Миронов Андрей Федорович, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Жижин Константин Юрьевич, доктор химических наук, член-корр. РАН, зам. директора ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31); профессор кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Наталья Александровна Брагина, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Artem V. Ezhov, Postgraduate Student, N.A. Preobrazhenkiy Chair of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Fedor Yu. Vyalba, Student, N.A. Preobrazhenkiy Chair of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Kseniya A. Zhdanova, Ph.D. (Chemistry), Assistant Professor, N.A. Preobrazhenkiy Chair of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Andrey F. Mironov, D.Sc. (Chemistry), Professor, N.A. Preobrazhenkiy Chair of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Konstantin Yu. Zhizhin, D.Sc. (Chemistry), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Deputy Director of N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry (31, Leninsky Pr., Moscow 119991, Russia); Professor, A.N. Reformatskiy Chair of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Natal'ya A. Bragina, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, N.A. Preobrazhenkiy Chair of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).