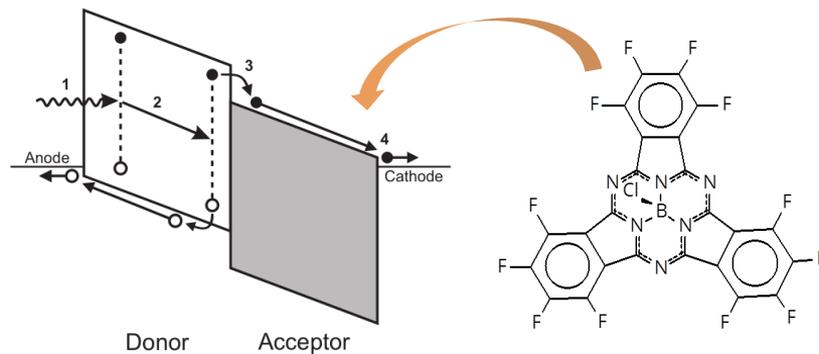
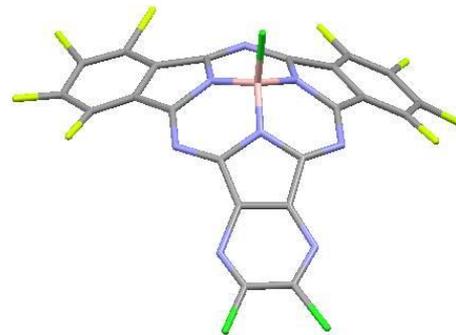
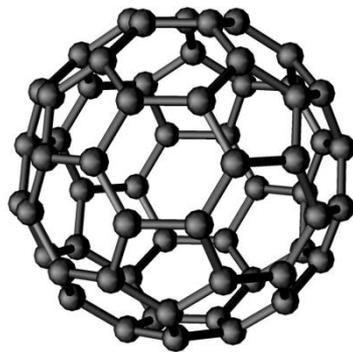
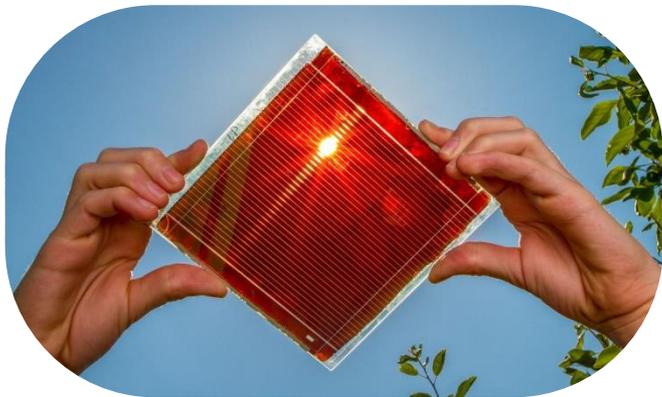




XIV Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов»

АНАЛОГИ СУБФАЛОЦИАНИНА С УСИЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Автор: Ковкова У.П. (1 курс магистратуры)
Научный руководитель: д.х.н., Стужин П.А.



Принципиальная схема фотовольтаической ячейки



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Dyes and Pigments

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/dyepig>



Subphthalocyanine-type dye with enhanced electron affinity: Effect of combined azasubstitution and peripheral chlorination

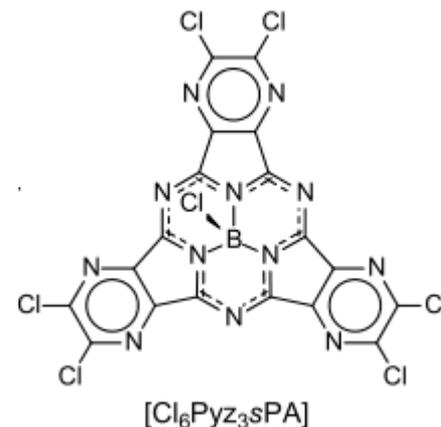
Ivan A. Skvortsov^a, Ulyana P. Kovkova^a, Yuriy A. Zhabanov^a, Ilya A. Khodov^b,
Nikolay V. Somov^c, Georgy L. Pakhomov^{a,d}, Pavel A. Stuzhin^{a,*}

^a Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT), Ivanovo, RF-53000, Russia

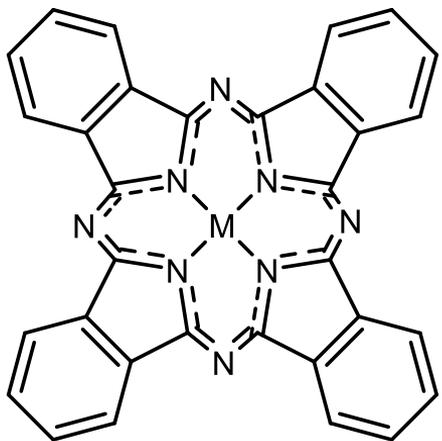
^b Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, RF-153045, Russia

^c Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod, RF-603950, Russia

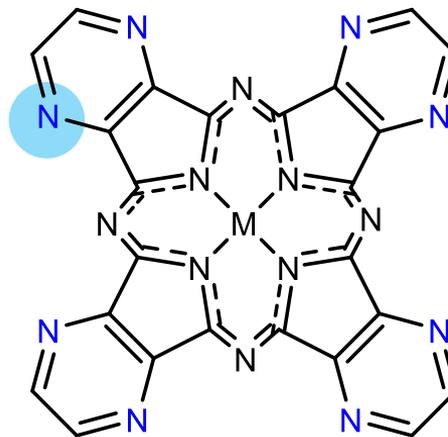
^d Institute for Physics of Microstructures (IPM RAS), Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, RF-603950, Russia



Фталоцианины (Pc) – тетраазобензопорфирины, интенсивно окрашенные 18π-электронные ароматические макроциклические соединения, которые имеют четыре изоиндольных фрагмента, связанных атомами азота.

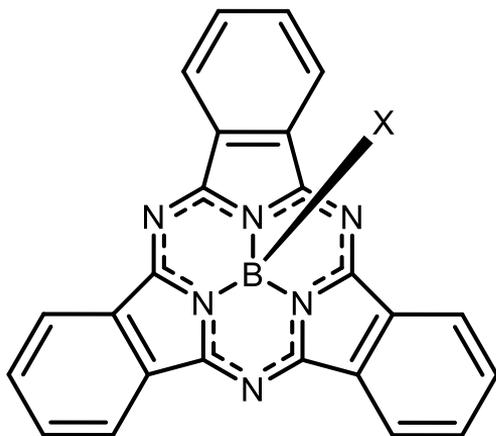


Легко окисляются, обладают
электродонорными
свойствами



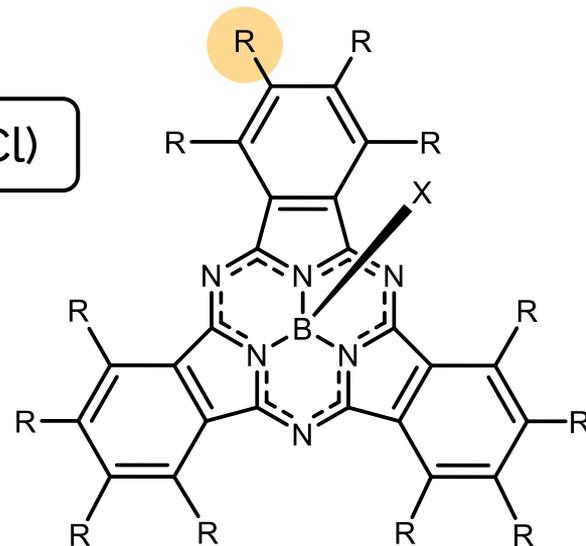
Легко восстанавливаются,
обладают электроакцепторными
свойствами

Субфталоцианины (SubPc) - 14π-электронные ароматические макроциклические соединения, сокращённые аналоги фталоцианинов. Состоят из трёх изоиндольных фрагментов, координированных вокруг центрального атома - бора.



Легко окисляются, обладают
электронодонорными
свойствами

R – галоген (F, Cl)



Легко восстанавливаются,
обладают электроакцепторными
свойствами

Целью работы является получение субпорфиринов с сильными акцепторными свойствами путём сочетания двух методов модификации - галогенирования и азамещения.

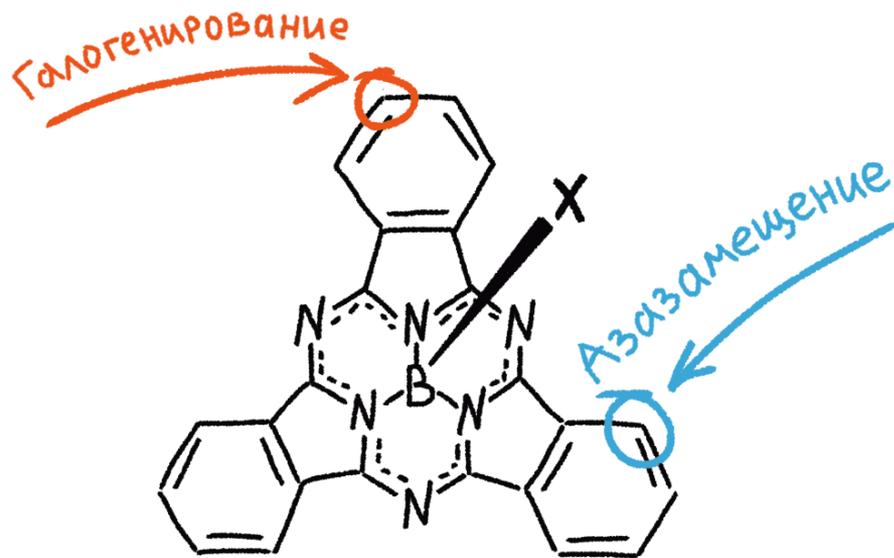
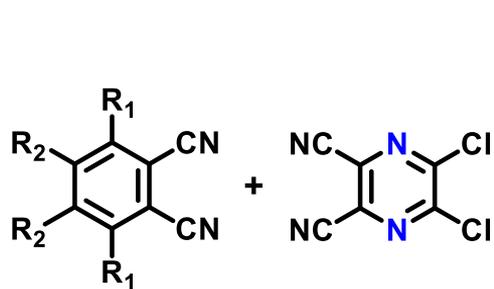
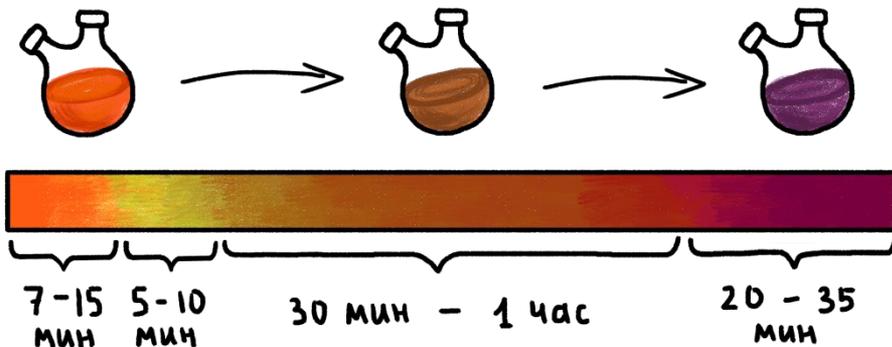
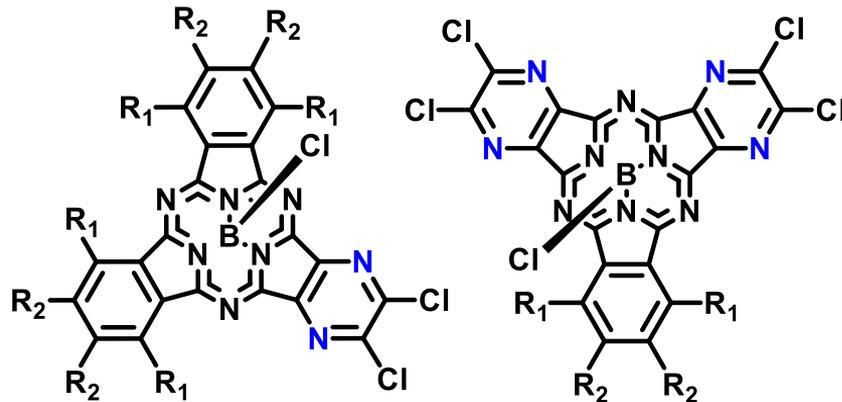


Схема синтеза

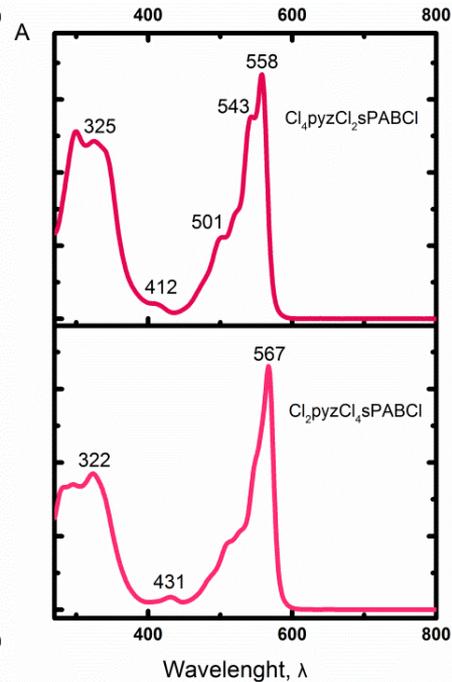
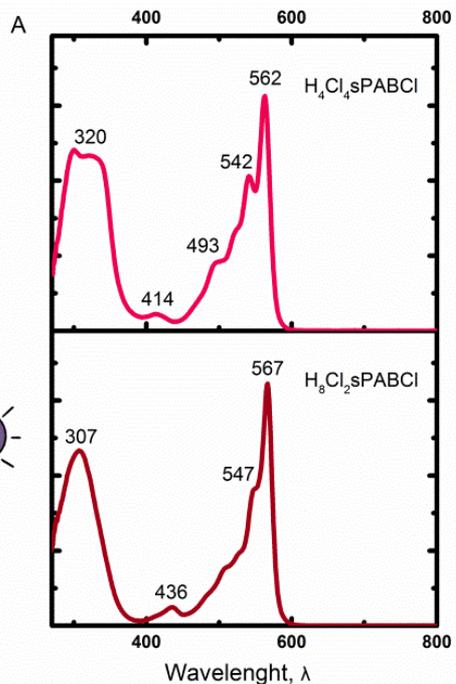
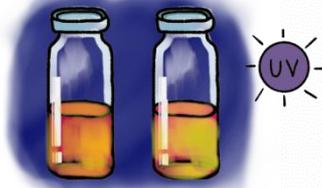
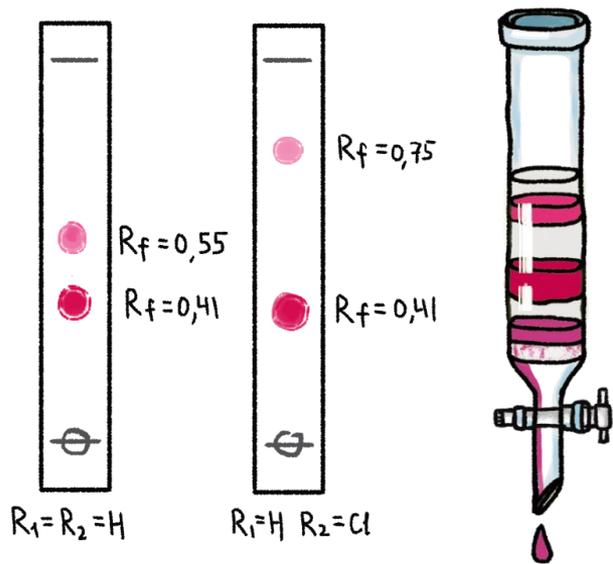


1 M BCl₃
in p-xylene
1-2 h, 140°C

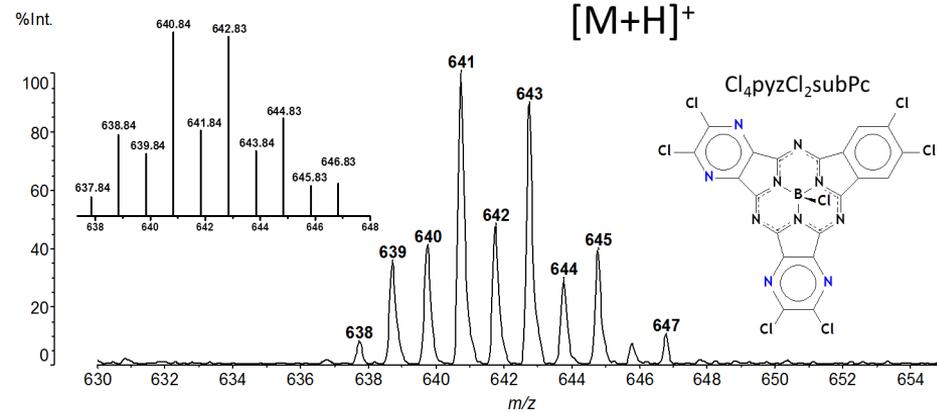
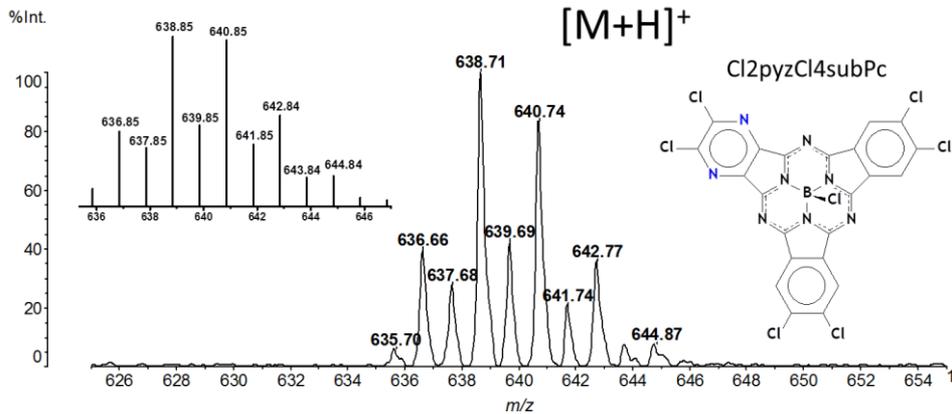
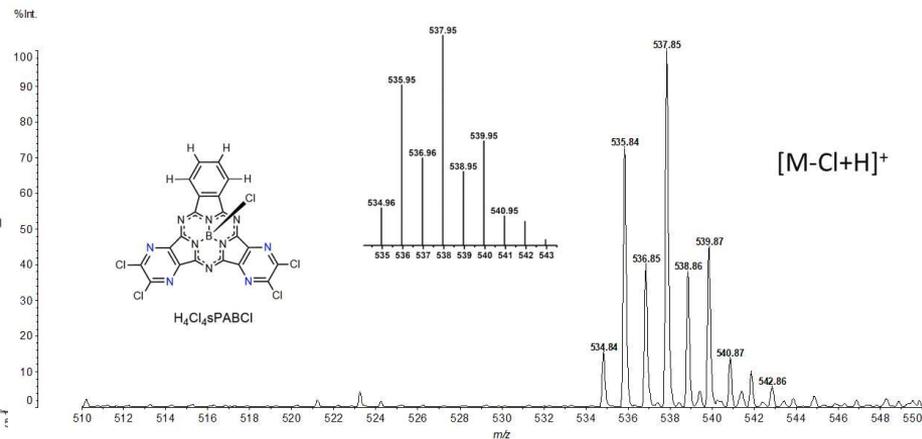
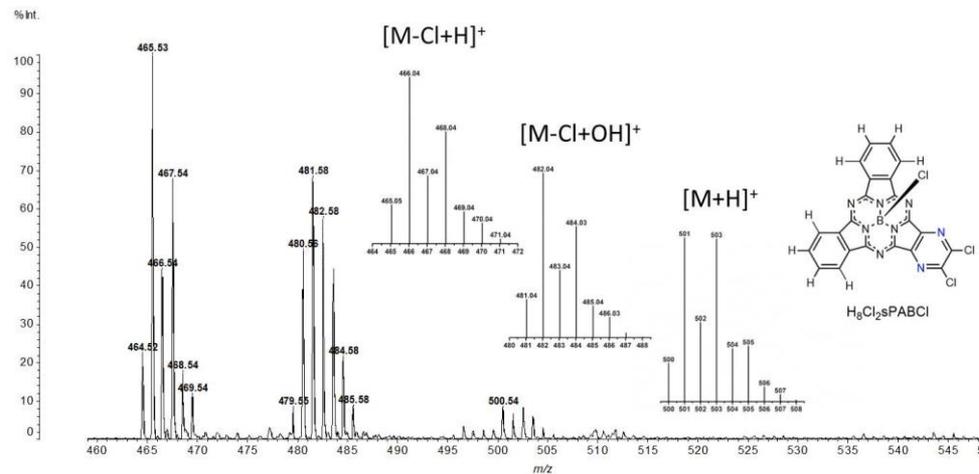
- 1) R₁=R₂=H
- 2) R₁=H, R₂=Cl



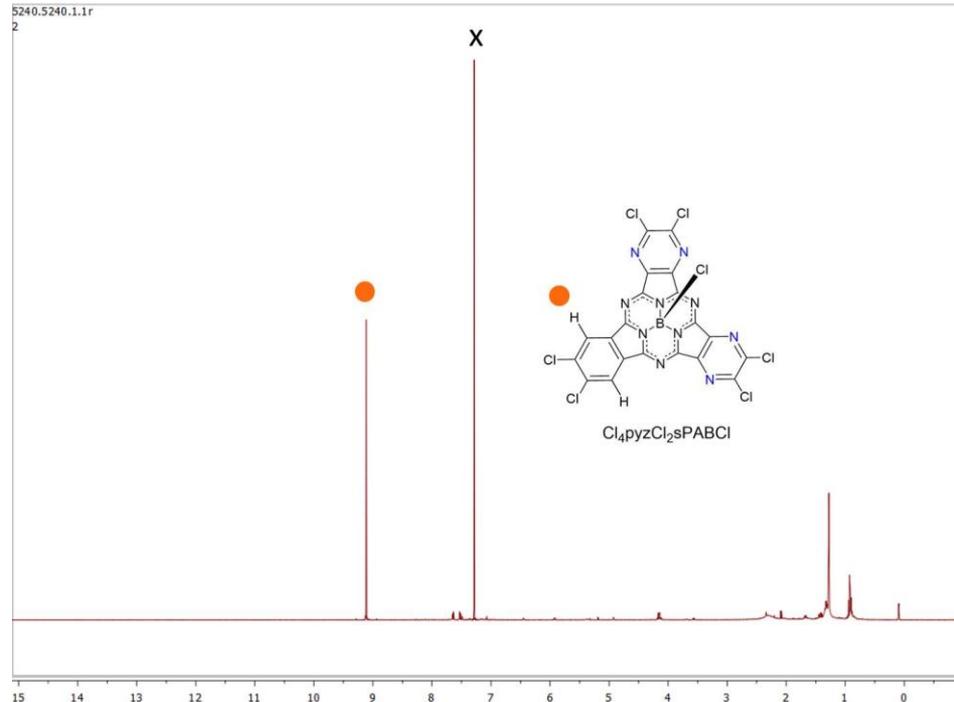
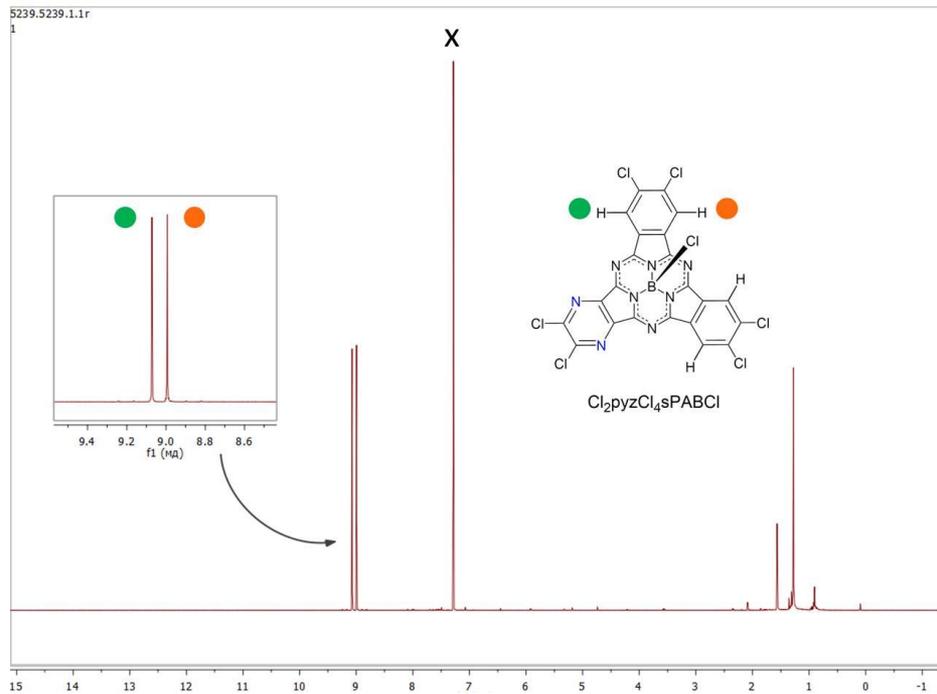
Продукты синтеза



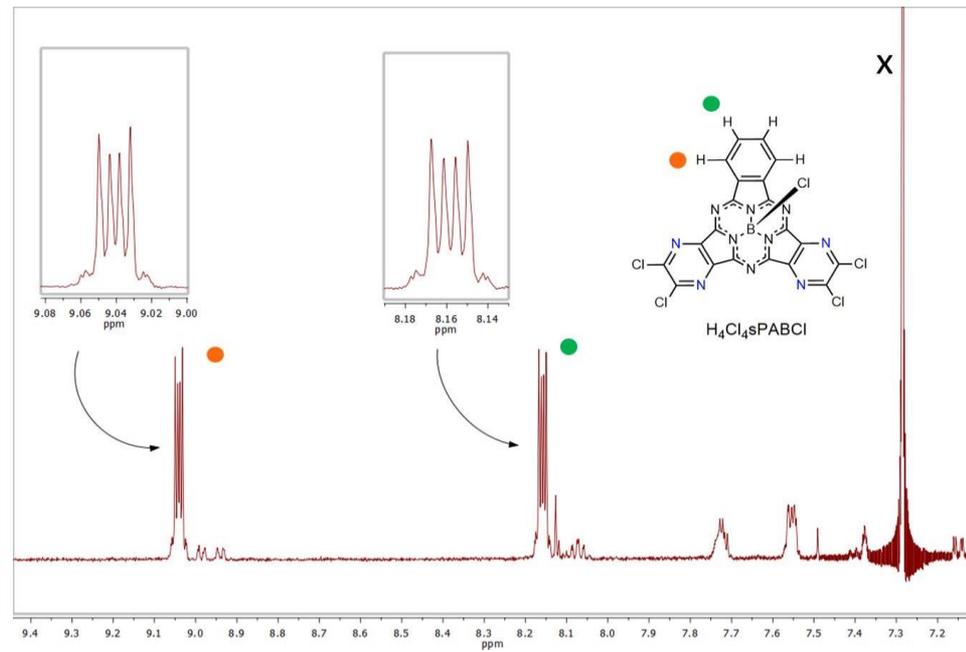
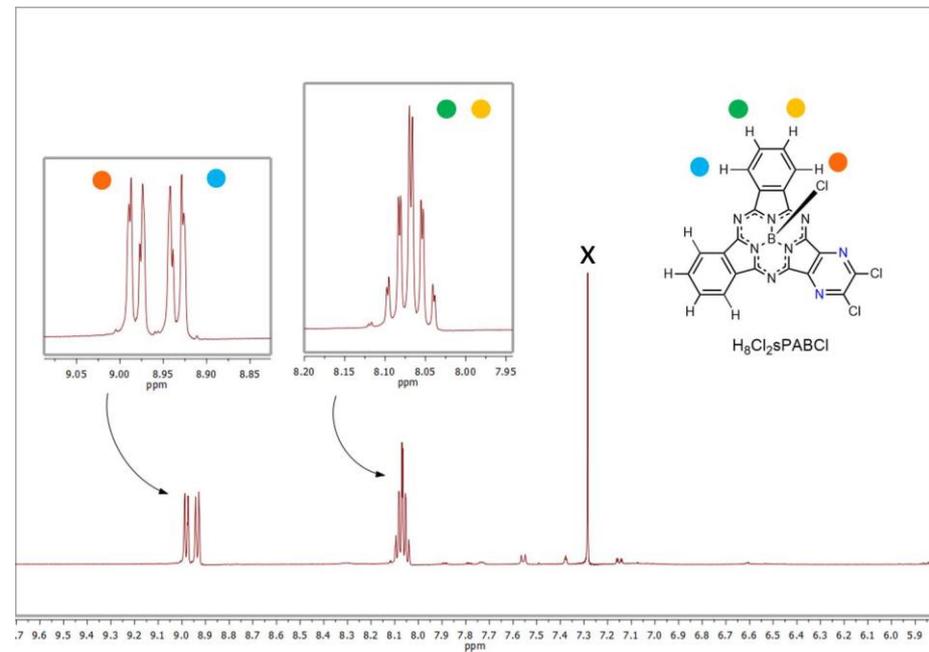
LDI-TOF масс-спектры



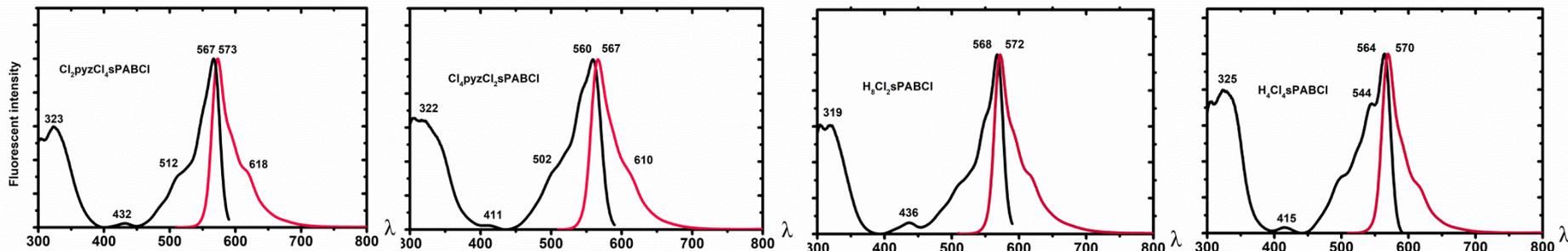
^1H ЯМР – спектры



^1H ЯМР – спектры



Исследование флуоресцентных свойств



	H ₈ Cl ₂ sPABCl	H ₄ Cl ₄ sPABCl	Cl ₂ pyzCl ₄ sPABCl	Cl ₄ pyzCl ₂ sPABCl
Φ_f	0,16	0,19	0,23	0,27

Квантовые выходы флуоресценции были посчитаны относительно стандарта родамина 6G ($\Phi_r = 0,94$ в этаноле)

$$\Phi_F^S = \Phi_F^R (F^S / F^R) (A^R / A^S) (n^S / n^R)^2$$

Выводы

- Путем реакции циклотримеризации производных фталонитрила были получены две серии несимметричных аналогов субфталоцианина, содержащие один или два дихлор-пиразиновых фрагмента;
- Строение молекул полученных порфиразинов было охарактеризовано с помощью MALDI-TOF масс-спектрологии и ^1H ЯМР-спектрологии;
- Изучены спектрально-люминесцентные свойства полученных аналогов субфталоцианина;
- Обсуждаются окислительно-восстановительные свойства полученных макроциклов, а также процессы их фотодеструкции в растворителях различной полярности и в тонких пленках.

Благодарность



Лаборатория
синтеза и исследования
порфиразиноидов

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №17-13-01522)

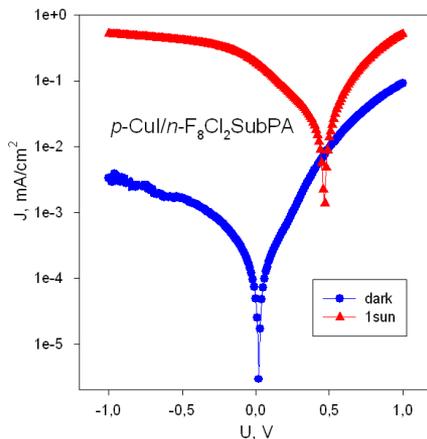
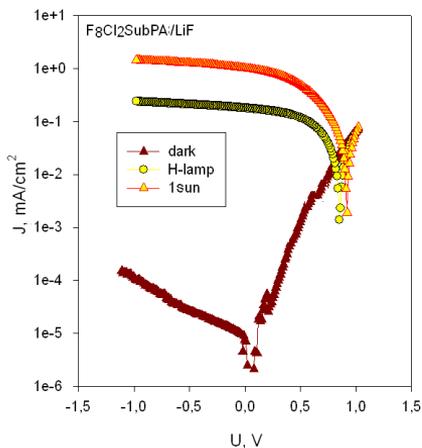
Рабочие параметры некоторых фотовольтаических структур, основанных на пергалогенированных субпорфиринах общего вида:

glass/ITO/MoO₃/H₁₂SubPc/acceptor (table)/buffer (LiF|BCP)/Al

Акц./буф. →	F ₈ Cl ₂ subPA /LiF	F ₈ Cl ₂ subPA /BCP	F ₁₂ subPc/LiF	F ₁₂ subPc/BCP
<i>U_{oc}</i> (V)	0.84	0.88	1.15	1.14
<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	1.66	0.71	0.21	1.02
<i>FF</i> (%)	0.36	0.24	0.19	0.25
<i>PCE</i> (%)	0.50	0.15	0.05	0.30



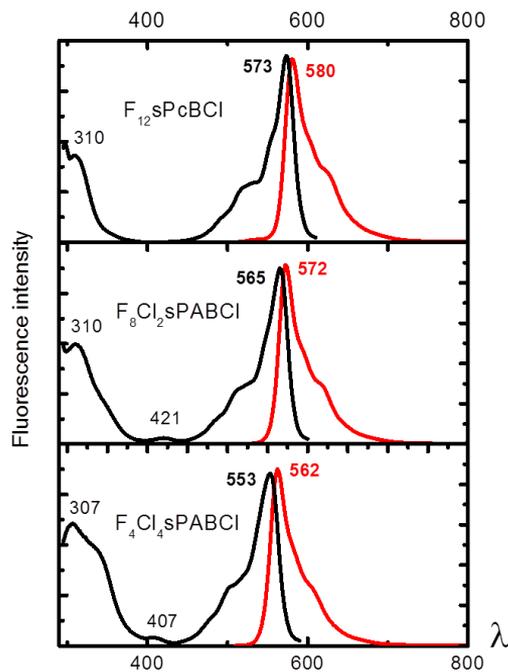
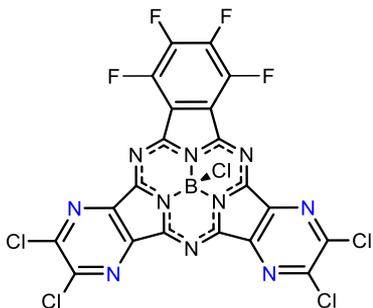
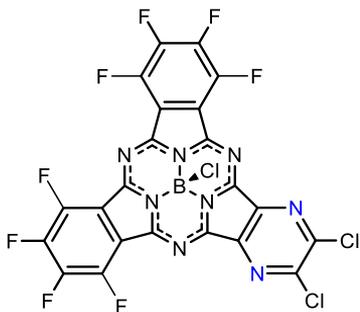
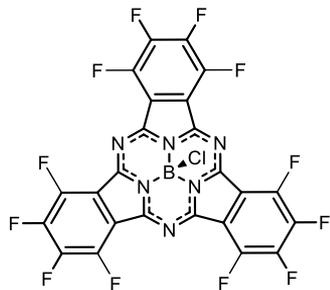
... и их некоторые вольтамперные характеристики (в полулогарифмических координатах) :



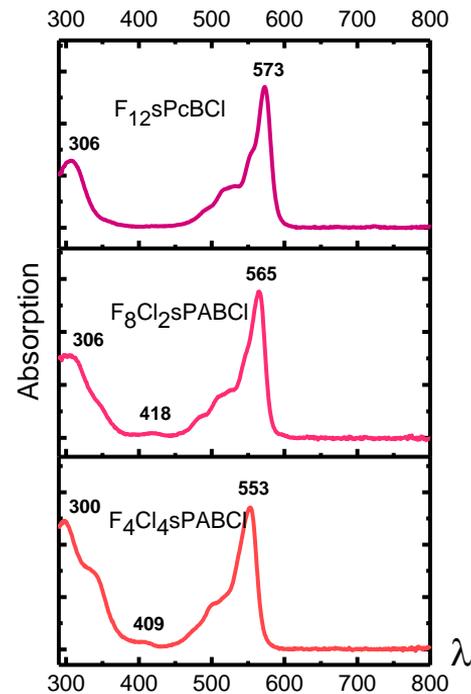
VAC структур с гибридным гетеропереходом



к.х.н., Пахомов Г. Л.
ИФМ РАН г. Нижний Новгород



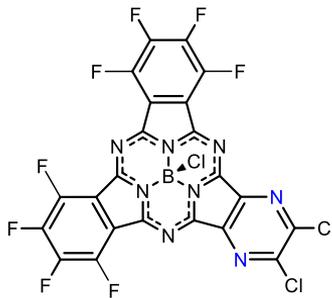
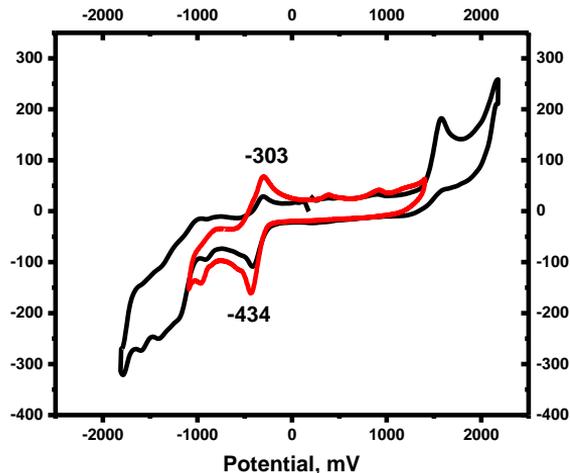
Спектры возбуждения и
испускания флуоресценции



Электронные спектры
поглощения (DCM)

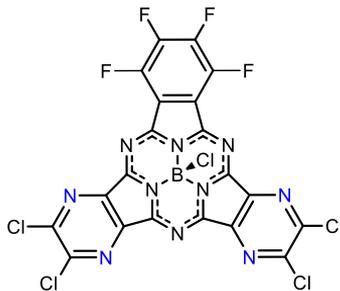
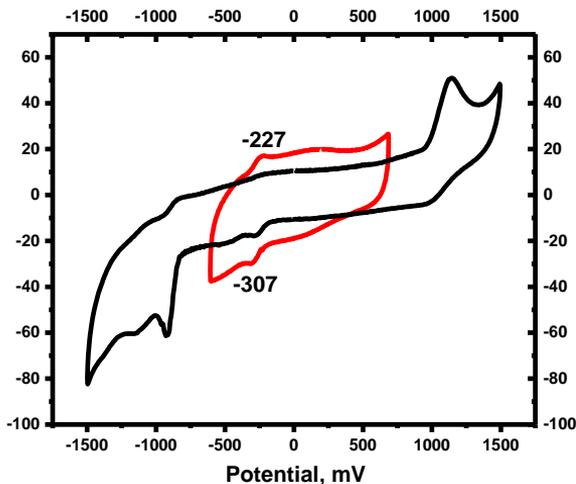
	$F_{12}sPcBCl$	$F_8Cl_2sPABCl$	$F_4Cl_4sPABCl$	$Cl_6Pyz_3sPABCl$
Φ_f	0,28	0,25	0,25	0,20
τ_f , ns		2,71	2,56	2,54

Электрохимия



$F_8Cl_2SPABCl$

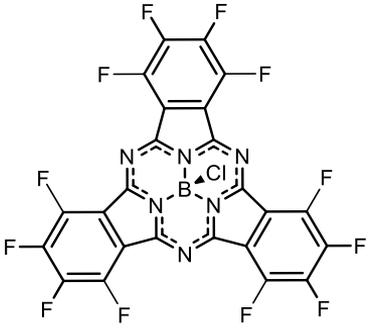
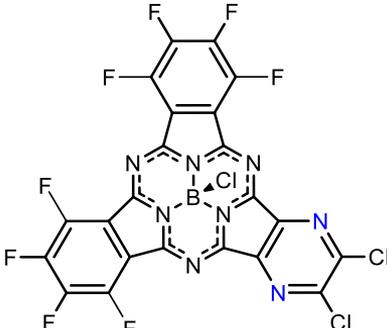
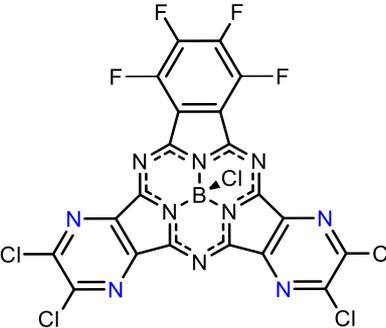
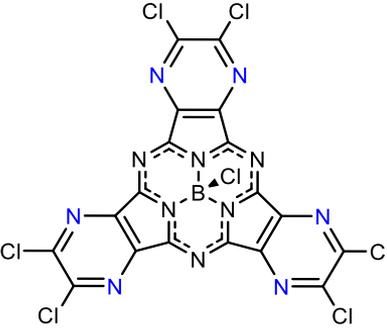
Циклическая развертка при скорости 50 мВ/с (показана чёрным цветом) и при скорости 100 мВ/с (показана красным цветом)



$F_4Cl_4SPABCl$

Циклическая развертка при скорости 25 мВ/с (показана чёрным цветом) и при скорости 100 мВ/с (показана красным цветом)

Электрохимия

Название	$F_{12}sPcCl$ ^a	$F_8Cl_2sPABCl$ ^b	$F_4Cl_4sPABCl$ ^b	$Cl_6Pys_3sPABCl$ ^b
Структура				
Потенциал полуволны mV	-522	-368	-267	-198

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА