

**АННОТИРОВАННЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ
О РЕЗУЛЬТАТАХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ
НА ЭТАПЕ № 1**

«Дизайн рабочих структур сенсibilизирующих красителей»

Соглашение № 8634 от 10 сентября 2012.

Тема: «Разработка эффективных методов синтеза новых органических гетероциклических систем, компонентов для солнечных батарей»

Исполнитель: к.х.н., н.с. ИОС УрО РАН Иргашев Роман Ахметович

Ключевые слова: гетероциклические соединения, азины, азолы (пирролы, индолы, карбазолы), олиготиофены, фотоактивные соединения, солнечные элементы, сенсibilизированные органическими красителями, фотовольтаика, солнечные батареи, ячейки Гетцела.

1. Цель проекта

1.1. Формулировка задачи / проблемы, на решение которой направлен реализованный проект.

Анализ научной литературы в данной области, главным образом химических статей и обзоров, посвященных вопросам синтеза и испытания эффективности органических красителей на предмет сенсibilизации в солнечных батареях 3-го поколения (ячейки Гетцела). Виртуальное моделирование химических структур красителей для сенсibilизированных солнечных батарей. Разработка рациональных методов синтеза наиболее удачных структур красителей, выбранных с использованием методов квантовой химии.

1.2. Формулировка цели реализованного проекта, места и роли результатов проекта в решении задачи / проблемы, сформулированной в п. 1.1

Выявление структурных особенностей сенсibilизирующих красителей и определение основных приемов их конструирования (синтеза) из анализа научной литературы данной тематики. Выработка ряда новых структур красителей, с учетом основных тенденций и направлений в данной области науки. Предварительное тестирование модельных соединений с применением квантово-химических расчетов для выбора наиболее перспективных «кандидатов» для дальнейшего синтеза.

2. Основные результаты проекта

2.1. Краткое описание основных полученных результатов (основные теоретические и экспериментальные результаты, фактические данные, обнаруженные взаимосвязи и закономерности, характеристики созданной научной продукции)/ Указание основных характеристик созданной научной продукции (при наличии научной продукции).

2.1.1. Моделирование структур сенсibiliзирующих красителей

В результате анализа научной литературы по тематике красителей для сенсibiliзации солнечных батарей можно заключить, что основной особенностью объединяющей все красители такого типа является наличие в их структуре пушпильной системы состоящей из донора, акцептора и соединяющего их π -моста (π -спейсера или π -линкера) – имеющего достаточно большую сопряженную систему π -связей, по которой в результате перехода молекулы в возбужденное состояние, от донорной части молекулы к акцепторной может легко перетекать π -электронная плотность (Схема 1).

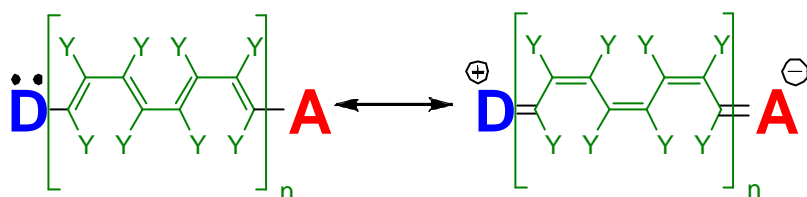
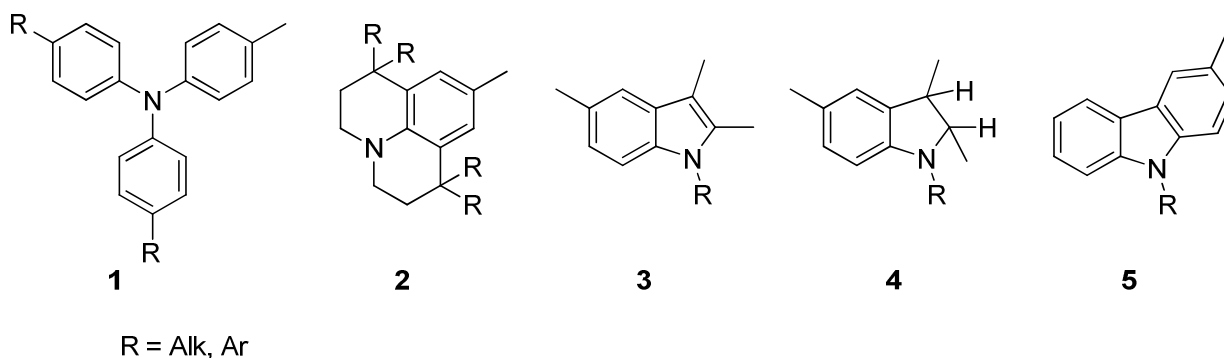


Схема 1

В качестве донорных частей для таких пушпильных систем, наиболее часто, используются производные триариламинов **1**, диалкилариламинов **2**, 1-алкил(арил)индола **3**, 1-алкил(арил)индолина **4**, 9-алкил(арил)карбазола **5** (Схема 2).



R = Alk, Ar

Схема 2

В роли π -линкеров широко применяют различные олиготиофены **6**, 1,2-(дитиенил)этенy **7**, олигофенилены **8**, олигостильбены **9**, а также различные их комбинации и сочетания. Акцепторным фрагментом в подавляющем большинстве является остаток α -цианакриловой кислоты – являющийся одновременно «якорем» для лучшей сорбции (закрепления) молекул красителя на поверхности наноразмерного TiO_2 (за счет карбоксильной группы) и передатчиком электрона на TiO_2 при фотовозбуждении молекулы красителя (за счет цианогруппы). Кроме этого следует обратить внимание на успешное использование фрагмента пиридина как акцептора в структуре молекул красителя (Схема 3).

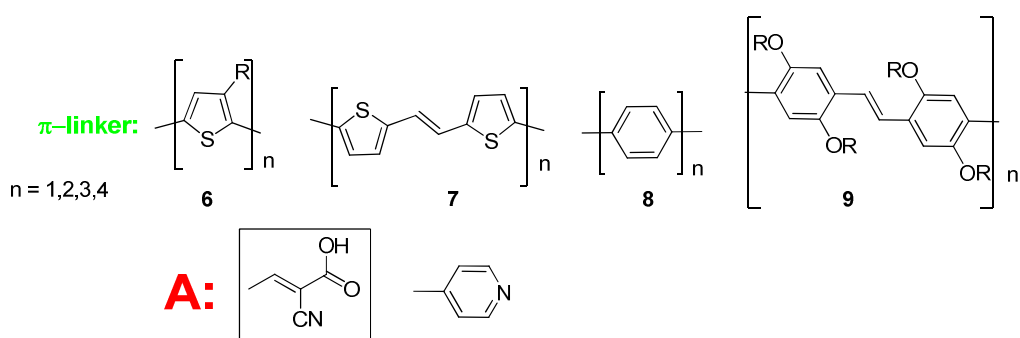


Схема 3

По причине того, что сенсibiliзирующие красители представляют собой высокосопряженные ансамбли из различных (гет)ареновых фрагментов их синтез осуществляют главным образом с применением методов металл (Ni, Pd) катализируемого кросс-сочетания (реакции Судзуки, Стилле, Хека и т.п.). Информация о сенсibiliзирующих красителях для солнечных батарей наиболее полно представлена в следующих обзорах [1. Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595 – 6663. doi: 10.1021/cr900356p; 2. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 2474 – 2499. doi: 10.1002/anie.200804709].

Основываясь на данных принципах моделирования, составлен ряд структур «кандидатов» сенсibiliзирующих красителей для которых были произведены квантово-химические расчеты. Расчеты были выполнены при помощи программного пакета Gaussian 09. Для расчетов использовался метод TDDFT в приближение PBE1PBE/6-311++G**. Учет растворителя велся в рамках метода PCM (Solvent = $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Следует отметить, что наиболее перспективные результаты получены для структур имеющих донорные

фрагменты 3,3'-дикарбазолов **10** и индоло[3,2-b]карбазолов **11**, а также молекул красителей содержащих в структуре π -линкера фрагменты бензо[с]тиофена **12** и ацетиленовые мостики **13**. Кроме того, особый интерес будут представлять красители, имеющие на месте акцептора фрагменты азина (пиримидина, пиразина, триазина и тетразина) (Схема 4).

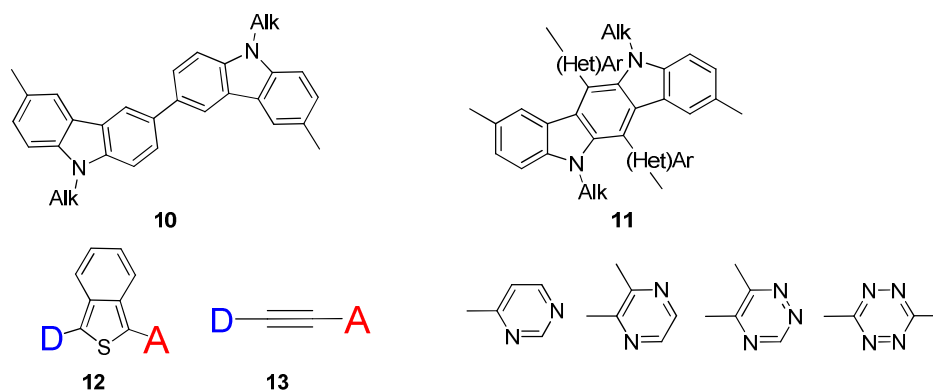
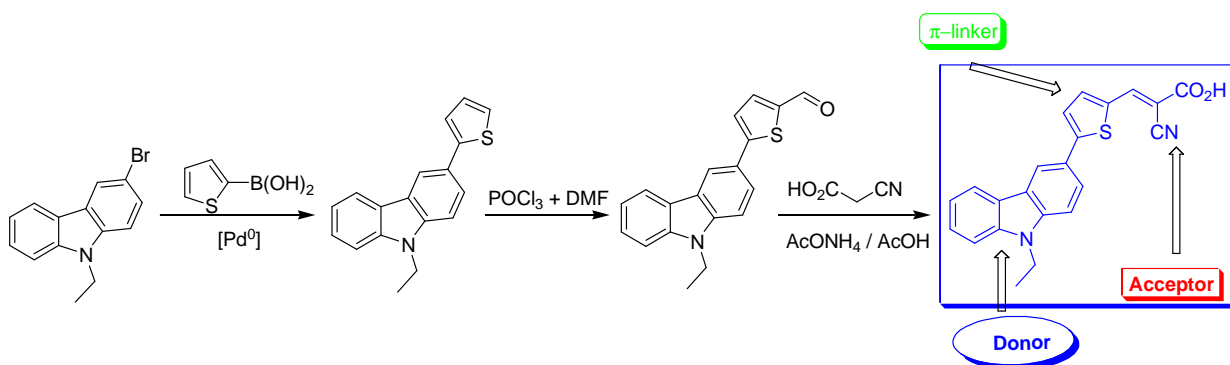


Схема 4

Для наиболее перспективных (с позиций компьютерного моделирования) структур красителей выработана тактика их оптимального синтеза и определена необходимая материальная и аппаратная база.

2.1.2. Сборка тестовой фотоэлектрохимической ячейки с примитивным сенсibiliзирующим красителем карбазольного типа.

Для отработки стандартной процедуры по сборке рабочих моделей ячеек Гретцеля (с целью дальнейшего тестирования отобранный «кандидатов»), был осуществлен синтез не описанного в литературе красителя-сенсibiliзатора на основе карбазола, имеющего наиболее простое строение. Синтез этого вещества проводился в несколько стадий.



Полученный сенсibilизирующий агент был использован для сборки:

Сила тока и напряжение, вырабатываемые фотоэлектрохимической ячейкой под падающим ультрафиолетовым излучением составила 5 мкА и 30 мВ соответственно. Использовалась лампа Spectroline EA-180/FE с длиной волны излучения $\lambda = 365$ нм и мощностью 980 мВт/см².



Фотография 1. Тестовая фотоэлектрохимическая ячейка

(Тесленко А.Ю., Иргашев Р.А., Вербитский Е.В., Субботина Ю.О., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. / Новый сенсibilизирующий агент пушпального типа на основе карбазола для цветосенсibilизированных солнечных батарей / Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. // Сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции и выставки работ студентов, аспирантов и молодых ученых., Екатеринбург, 2012, 394-396 с.

2.2. Описание новизны научных результатов.

Все смоделированные структуры сенсibilизирующих красителей были тщательно проверены на предмет принципиальной новизны с использованием структурно-текстовых химических баз данных Reaxys (Elsevier; www.reaxys.com), SciFinder (CAS; www.scifinder.cas.org), а кроме того реферативной базы Chemical abstract.

2.3. Сопоставление с результатами аналогичных работ мирового уровня.

Нужно особо отметить, примеров сенсibilизирующих красителей, содержащих в качестве акцептора фрагменты азинов (за исключением пиридинов) в литературе нет.

Кроме того, ранее не применялись в создании красителей бис(карбазолы) **10** и 6,12-ди(гет)арилиндоло[3,2-*b*]карбазолы **11**.

3. Назначение и область применения результатов проекта

3.1. Описание областей применения полученных результатов (области науки и техники; отрасли промышленности и социальной сферы, в которых могут или уже используются полученные результаты или созданная на их основе инновационная продукция).

Полученный в ходе выполнения этапа проекта материал возможно использовать при составлении специальных курсов для студентов-магистров ВУЗов, со специализацией органическая химия. Например, таких как «Металл катализируемые процессы в органическом синтезе», «Современные тенденции в органической химии», «Методы синтеза органических соединений», «Компьютерное моделирование в органической химии»

3.2. Фундаментальная НИР

4. Перспективы развития исследований

Краткая информация о перспективах развития выполненного в ходе выполнения проекта исследования.

В рамках исследований по проекту предполагается синтез и изучение физико-химические (фотохимические и фотофизические) свойств выбранного, в результате предварительной квантово-химической оценки, ряда новых структур красителей для сенсibilизации солнечных батарей.

- 1) Научный коллектив не участвует в проектах по 7-й рамочной Программе Евросоюза.
- 2) Тесленко А.Ю., Иргашев Р.А. исполнители по гранту РФФИ 12-03-31574 мол_а «Синтез и исследование сенсibilизирующего агента высокой эффективности и стабильности для цветосенсibilизированных солнечных батарей (ЦССБ)» на 2012 – 2013 гг.

3) Институт наук о свете Макса Планка // Эрланген, Германия (*Max Planck Institute for the Science of Light // Erlangen, Germany*) Институт оптики, информации и фотоники, Университета Эрланген – Нюрнберг // Эрланген, Германия (*Institute of Optics, Information and Photonics University Erlangen-Nuremberg // Erlangen, Germany*)

5. Опыт закрепления молодых исследователей – участников проекта (этапа проекта) в области науки, образования и высоких технологий

Закрепления молодых специалистов на 1 этапе проекта не было.

Руководитель работ по проекту



Р.А. Иргашев

Директор ИОС УрО РАН, академик РАН



В.Н. Чарушин

"20" января 2013 г.