BIS(3,8-DIBROMO-1,10-FENANTROLIN)MIS(I) GEKSAFTOROFOSFAT SINTEZI VA FOTOFIZIK TADQIQOTI

X.Sh.Tashpulatov
Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, Samarqand, O‘zbekiston
M.N.Tirkasheva
Zarmed universiteti, Samarqand, O‘zbekiston
S.E.Adinayev
Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, Samarqand, O‘zbekiston

Annotatsiya. Ushbu ishda bis(3,8-dibromo-1,10-fenantrolin)mis(I) geksaftorofosfat gomoleptik kompleks birikmalari sintezi mexanokimyoviy usulda amalga oshirildi. Shuningdek, sintez jarayoni organik erituvchilarda o‘tkazish bo‘yicha tadqiqotlar mis(I) komplekslarining labilligi yuqoriligidan mexanokimyoviy sintez usuli mos kelishini ko‘rsatdi. Sintez qilingan kompleksning xossalari spektral hamda difraksion usullarda o‘rganilib, ularning bo‘yoq sezgir quyosh elementlarida (BSQE) sensibilizator sifatida ishlatilishi istiqbollari o‘rganildi.

Kalit so‘zlar: gomoleptik, bipiridin hosilasi, yutilish, nurlanish, difraksiya, BQSE.

Abstract. In this work, the synthesis of bis(3,8-dibromo-1,10-phenanthroline)copper(I) hexafluorophosphate homoleptic complex compounds was carried out by a mechanochemical method. Also, studies on conducting the synthesis process in organic solvents showed that the mechanochemical synthesis method is suitable due to the high lability of copper(I) complexes. The properties of the synthesized complex were studied by spectral and diffraction methods, and their prospects for use as sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSC) were investigated.

Keywords: homoleptic, bipyridine derivative, absorption, emission, diffraction, DSSC.

Аннотация. В данной работе был осуществлен синтез гомолептических комплексных соединений гексафторфосфата бис(3,8-дибром-1,10-фенантролина)меди(I) механохимическим методом. Кроме того, исследования по проведению процесса синтеза в органических растворителях показали, что механохимический метод синтеза является подходящим благодаря высокой лабильности комплексов меди(I). Свойства синтезированного комплекса были изучены спектральными и дифракционными методами, а также исследованы перспективы его

ISSN 3030-3907

использования в качестве сенсибилизаторов в солнечных элементах с сенсибилизацией красителями (СКСЭ).

Ключевые слова: гомолептический, производное бипиридина, поглощение, излучение, дифракция, СКСЭ.

KIRISH.

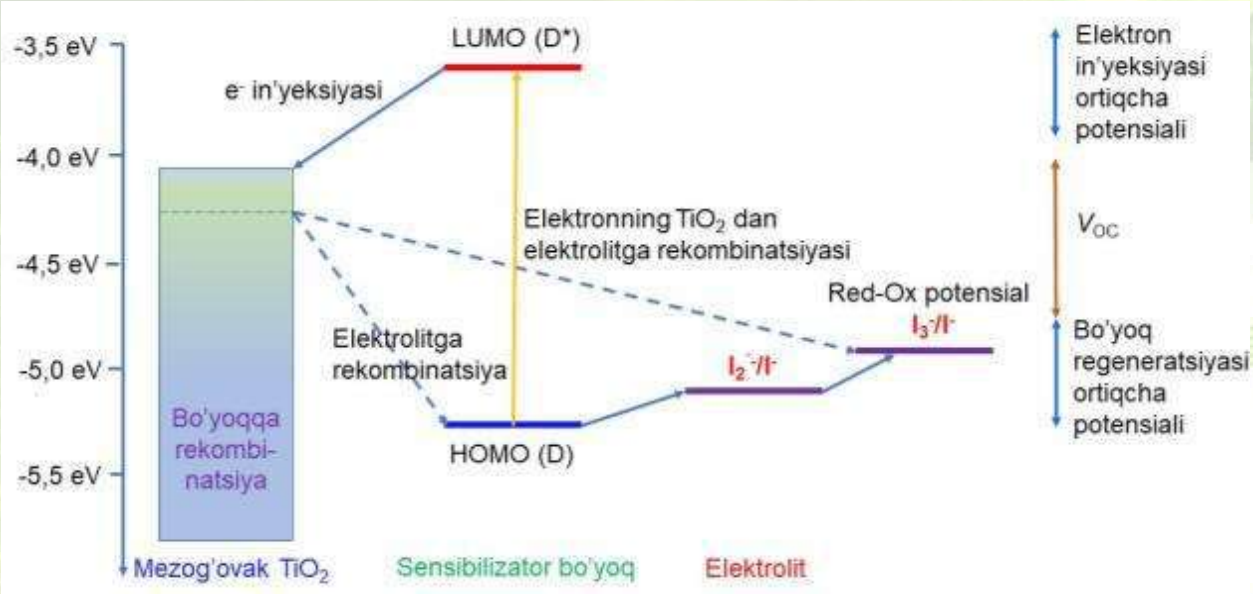
Barqaror energiya manbalarini izlashda bo‘yoq sezgir quyosh elementlari (BSQE) kabi molekula tuzilishini innovatsion rejalashtirish orqali yakuniy materialni moslashtirgan uyg'unlashtirgan texnologiyalar kam. Ko‘pincha “sun’iy fotosintez” deb nomlanuvchi ushbu uchinchi avlod fotovoltaik (PV) texnologiyasi yorug‘lik kuchini an’anaviy juda toza kremniy bilan emas, balki tabiatdan fotosintez jarayonini imitatsiya qilib, bo'yoq molekulalarining oksidlanish-qaytarilish xosssalaridan foydalanadi. Arzon ishlab chiqarish, kam yorug‘lik sharoitida ishlash olish, keng sohada shaffoflik hamda Red-OX potentsialini moslashtirish BSQE larning an’anaviy panellariga muqobil material sifatida ko‘rilmoqda. Noorganik kompleks birikmalar fotosensibilizator ham deb atalib, BSQE ga asoslangan quyosh batareyalarini ishlab chiqarishda juda muhim. Fotosensibilizatorlarning asosan ikki turi qo‘llaniladi:

1) Organik bo‘yoqlar

2) Metall kompleksi asosidagi bo‘yoqlar.

Fotosensibilizatorlar yorug‘likni yutuvchi (absorbsilaydigan) materiallardir. Ular quyosh nuridan fotonlarni yutib, ya’ni foton energiyasidan foydalanib, qo‘zg‘algan holatga o‘tadi. Bu ularga odatda shaffof o‘tkazuvchan elektrodda TiO_2 dan tashkil topgan DSSC yarimo‘tkazgich qatlamiga elektronlarni in’yeksiya imkonini beradi. Zaryad o‘tkazish hodisalarining ushbu ketma-ketligi DSSC larda quyosh energiyasini elektr energiyasiga aylantirish jarayonining markaziy qismi hisoblanadi. In’yeksiya zaryadni ajratishni boshlaydi va elektronlar yarimo‘tkazgich orqali o‘tkazuvchi elektrodga o‘tadi va fotosensibilizatorda musbat zaryadlangan kovaklarni qoldiradi. Bu elektronlar, ajralgandan so‘ng turli qurilmalar yoki batareyani zaryadlash uchun elektr tokini hosil qiladi. Ushbu jarayonni davom ettirish uchun Red-Ox mediatori elektronlarni o‘tkazuvchi elektroddan fotosensibilizatorga qaytaradi va shu bilan zanjirni yakunlaydi (1-rasm).

ISSN 3030-3907



1-rasm. Noorganik kompleks birikmaga asoslangan BSQE sxematik tuzilishi.

So‘nggi yillarda BSQE larda turli xil fotosensibilizatorlar, jumladan, metall komplekslari, porfirinlar, ftalosiyaninlar va metalsiz organik bo‘yoqlar ishlab chiqildi va amaliyotda qo‘llanildi [1-4]. Fotosensibilizatorni tanlash DSSC ning samaradorligi va spektral sezgirligiga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi. Tadqiqotlar doimiy ravishda quyosh batareyasining ishlashini yaxshilash uchun yangi fotosensibilizatorlar va ularning dizaynlarini o‘rganiladi.

Runteniy komplekslari yuqori barqarorlik, keng spektrlar sohasida yutishi, yuqori kvant unumi va termik hamda kimyoviy barqarorligi tufayli metall komplekslariga asoslangan fotosensibilizatorda foydalanish uchun eng yaxshi tanlov bo‘lib kelmoqda [5-8]. Biz oldingi tadqiqotlarimizda temir atomi elektron tuzilishi va uning Red-Ox potensiali ruteniynikiga o‘xshashligidan foydalanib, ligandlar dizaynini o‘zgartirib, fotosensibilizator vazifasini bajarishini o‘rgandik [9].

Ushbu tadqiqotning maqsadi ligand sifatida bipiridin hosilasi tutgan gomoleptik mis(I) kompleksini sintez qilish hamda ularning fotofizikaviy xossalarini spektral usullar bilan o‘rganish hisoblanadi.

TAJRIBAVIY QISM.

Ushbu tadqiqotda 2 ta gomoleptik mis(I) komplekslari tanlab olindi: bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat hamda bis(3,8-dibromo-1,10-fenantrolin)mis(I) geksafotorfosfat.

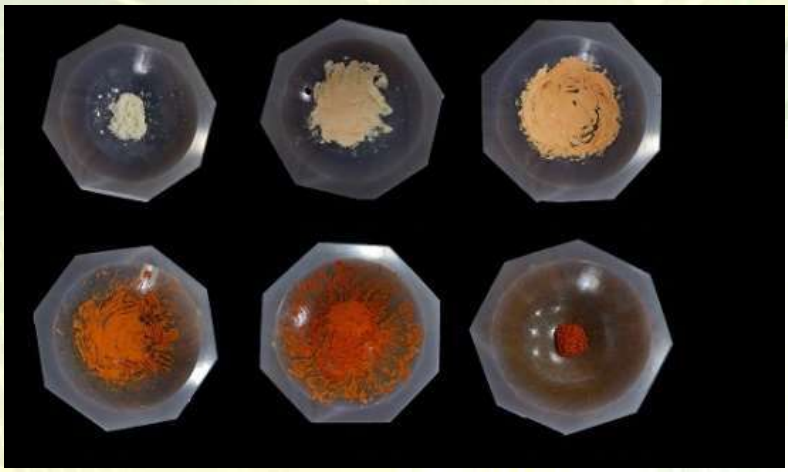
bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat sintezi (1-sxema)*:*

Tetrakis(atsetonitril)mis(I) geksaftorofosfatdan ($[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$) 0,1 mmol (37,2 mg) va 6,6-disiano-2,2'-bipiridindan 0,2 mmol (47,2 mg) olib, agat hovonchaga solindi. Dastlab barcha prekursorlar rangsiz bo‘lib, 1 daqiqadan so‘ng

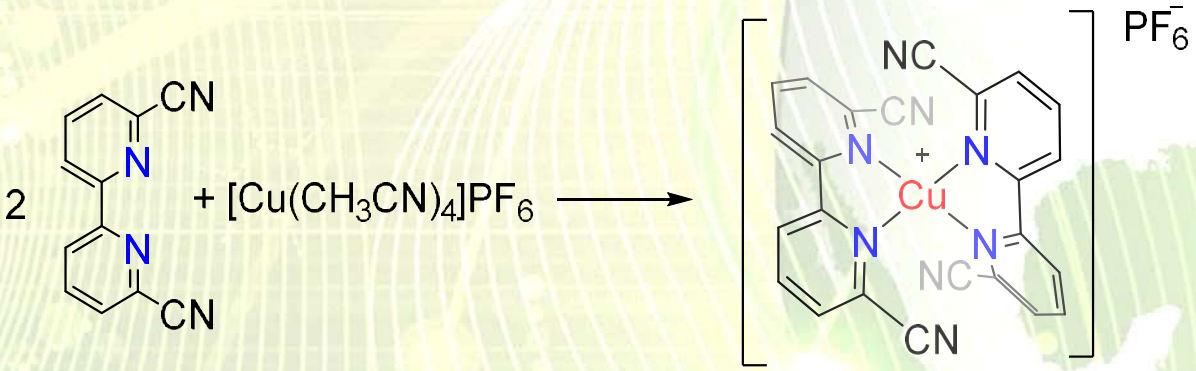
ISSN 3030-3907

och sariq rangga, 5 daqiqadan keyin to‘q sariq, 10 daqiqadan so‘ng qizg‘ish malla rangga, 20 daqiqadan so‘ng qizg‘ish ranga kirdi. Shu rang yarim soatdan so‘ng ham o‘zgarishsiz qoldi (2-rasm).

Olingan namunalar scalpel yordamida filtr qog‘ozga qirib to‘plab olindi hamda byuksda solinib, qorong‘i va quruq joyda saqlandi.



2-rasm. bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleksning mexanakimyoviy sintezi.



1-sxema. bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleks sintezi.

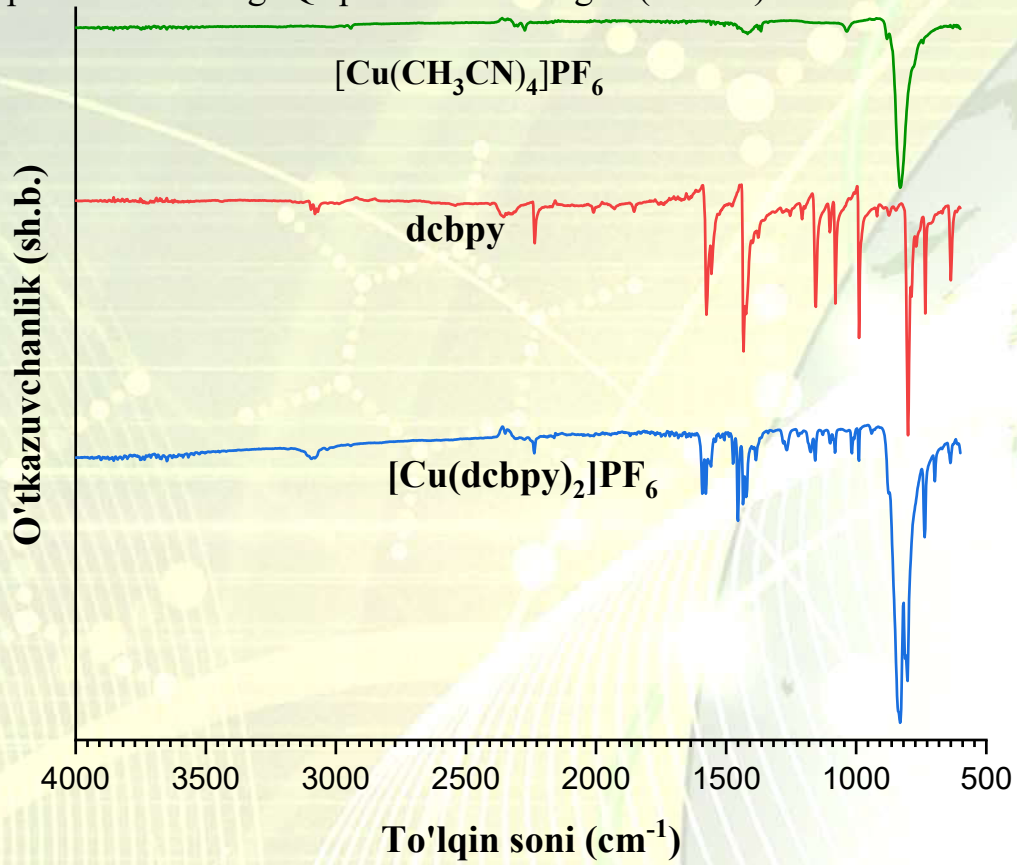
Komplekslarning elektron yutilish spektrlari UV-2600 spektrofotometrida qayd qilindi (Shimadzu, Yaponiya). Kyuvtalar sifatida standart 1 cm qalinlikdagi kvarts kyuvetalar ishlatildi. Moddalarning infraqizil spektrlarini olish uchun IRAffinity 1S FT IQ spektrofotometri ishlatildi (Shimadzu, Yaponiya). Statsionar lyuminessent tahlil RF-6000 spektrofluorimetrida bajarildi (Shimadzu, Yaponiya). Olingan kompleksning kristall tuzilishini, kristallik darajasini hamda simmetriyasini aniqlash uchun kukun rentgen difraktometri Shimadzu Maxima 7000 (Shimadzu, Yaponiya) ishlatildi. O‘lchashlar uchun mis anodi monoxromatik rentgen nurlaridan foydalanildi (λ = 1,544 Å).

NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI.

Sensibilzator uchun sintez qilingan gomoleptik kompleks birikmalarning infraqizil (IQ) spektrlari ATR (*attenuated total reflection*) rejimida olindi. Qiyida

ISSN 3030-3907

bis(3,8-dibromo-1,10-fenantrolin)mis(I) geksafotorfosfat kompleks hamda tegishli prekurslorlarning IQ spektrlari keltirilgan (3-rasm).



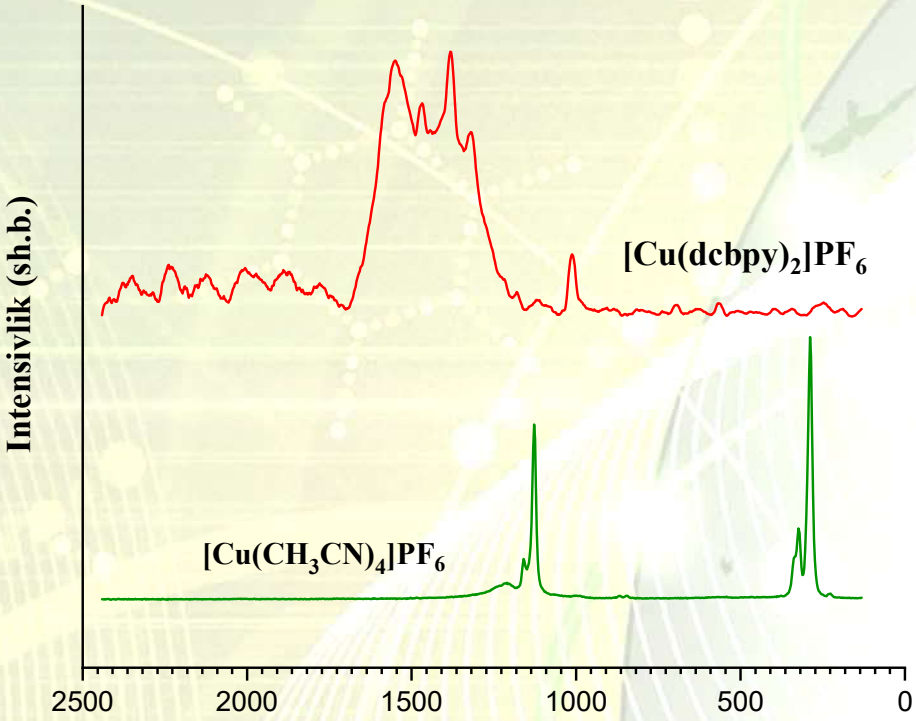
3-rasm. bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleks hamda tegishli prekursorlarning IQ spektrlari.

Spektrni tahlili quyidagi natijalarni ko‘rsatadi: aromatik xalqa C–H valent tebranish polosalari juda kuchsiz intensivlikda bo‘lib, 3071-3091 cm^{-1} oralig‘gida ikkita polosa sifatida namoyon bo‘ladi. Xalqaning oltinchi uglerodlaridagi nitril (C≡N) guruhi valent tebranishi 2235 cm^{-1} chastotatda uchqur polosa bo‘lib ko‘rinadi. O‘rtacha intensivlikdagi tor o‘tkir polosa 726 cm^{-1} da ko‘rindi va u xalqa C–H bog‘ining deformatsion rezonans tebranishi signali natijasidir. Xalqadagi C=N valent tebranish polosasi 1591 cm^{-1} va C=C valent tebranish polosasi 1540 cm^{-1} da ko‘rinadi. 834 cm^{-1} atrofida joylashgan signallar esa geksaftorofosfat anioni valent tebranishlariga tegishli hisoblanadi. $[Cu(dcbpy)_2]PF_6$ tarkibli kompleksning tebranish polosalaridagi siljishlar kompleks hosil bo‘lishida koordinatsion bog‘ azot atomi (donor) bilan mis(I) ioni (akseptor) orasida hosil bo‘lishini ko‘rsatadi. Ya’ni C=N bog‘i valent tebranish chastotasi 1575 cm^{-1} dan 1591 cm^{-1} ga siljiydi. Bu esa metall piridin azotidan elektron bulut zichligini tortganligi ko‘rsatadi. Piridin aromatik halqasi C=C valent tebranish chastotasi 1555 cm^{-1} dan 1540 cm^{-1} gacha siljiydi. Bu esa delokallashishdagi o‘zgarishlardan kelib chiqadi. Molekula IQ spektrdagi yana bir o‘zgarish nitril radikali tebranish polosalarida kuzatilib, bunda chastota o‘zgarmasdan, intensivlik pasayishi

ISSN 3030-3907

kuzatiladi. Bu esa nitril guruhi M–N≡C koordinatsiyasi hosil qilmasligini tasdiqlaydi.

bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleksining Raman spektri 4-rasmda keltirilgan.



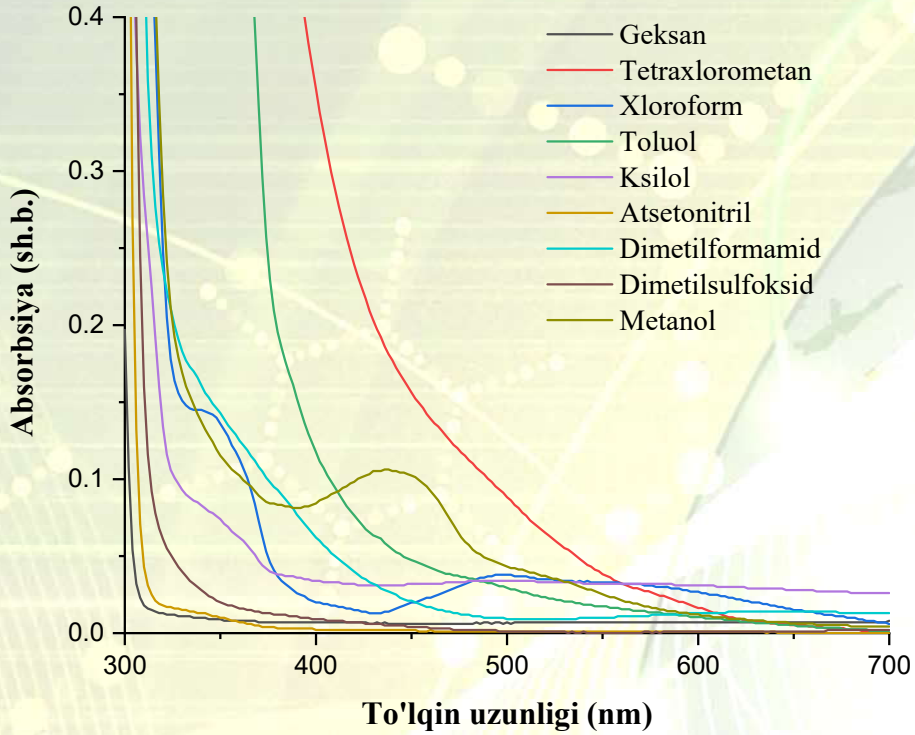
4-rasm. bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleks hamda tegishgli prekursorning Raman spektrlari.

$[Cu(dcbpy)_2]PF_6$ kompleksidagi tebranish polosalarini quyidagicha tahlil qilish mumkin. 1545 cm^{-1} chastotada C=N bog‘iga tegishli polosa intensiv ko‘rinadi. Shuningdek intensivligi yuqori bo‘lgan ikkinchi polosa 1384 cm^{-1} dagi C=C bog‘ining simmetrik tebranishidan kelib chiqadi. Metall-ligand bog‘ining yangi tebranishi 559 cm^{-1} da kuzatiladi.

Ma’lumkin, mis(I) komplekslari to‘lgan d^{10} elektron qavatga ega. Shuning uchun undagi rang hosil bo‘lishlarda *d-d* o‘tishlarga ruxsat berilmagan. Shuning uchun spektral xususiyatlar metaldan ligandga zaryad ko‘chishi (MLCT) yoki aksincha liganddan metalga zaryad ko‘chishi (LMCT) tabiatli bo‘lishi mumkin.

Quyida bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat gomoleptik kompleksning turli erituvchilardagi elektron yutilish spektrlari keltirilgan (5-rasm).

ISSN 3030-3907



5-rasm. bis(6,6′-disiyano-2,2′-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleksning turli erituvchilardagi elektron yutilish spektrlari.

Yuqoridagi spektrdan bis(6,6′-disiyano-2,2′-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleks xloroform hamda metanol hamda xloroformdagi spektrlarda kompleksga xos yutilish polosasini berishini ko‘rish mumkin. Ultrabinafsha sohadagi polosalar esa asosan kompleksning qisman parchalanishidan kelib chiqib, disiyanobipiridin ligandiga tegishlidir. Absorbsiya maksimumlari metanolda 443 nm da joylsahgan bo‘lib, MLCT tabiatga ega hamda misning *d*-orbitalidan disiyanobipiridinning π* orbitaliga elektron ko‘chishidan kelib chiqadi. Ayni kompleksning xloroformdagi elektron yutilish spektri o‘ziga xos bo‘lib, unda 343 nmda LC yutilish polosasi hamda 443 nmdan 703 nm gacha cho‘zilgan keng MLCT polosasiga ega. Bu esa ayni kompleks qo‘zg‘algan holatlari ancha murakkab tuzilishga ega ekanligini ko‘rsatadi.

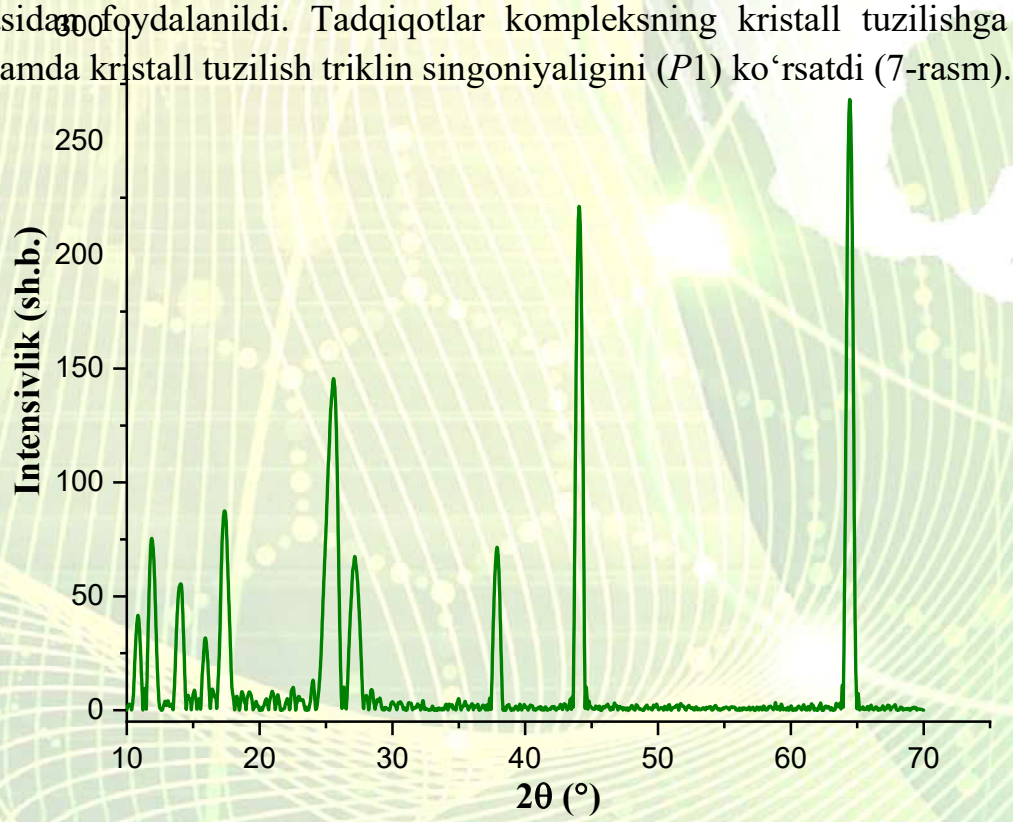
Sintez qilingan komplekslarning yarimo‘tkazgich tabiatini baholash uchun diffuz aks etish spektrlari olindi. Taus usuli ta’qiqlangan hudud kengligi hamda uning to‘g‘ri yoki to‘g‘ri bo‘lmagan hududli yarimo‘tkazgich tabiatini aniqlash uchun keng qo‘llaniladi. Quyida bis(6,6′-disiyano-2,2′-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleksning diffuz aks etish spektri yordamida baholangan ta’qiqlangan hudud energiyalari keltirilgan (6-rasm).

ISSN 3030-3907

A B

6-rasm. bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleksning E_g energiyasini baholash.

6-rasmdan bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleks to‘g‘ri bo‘lgan yarimo‘tkazgich tabiatga ega ekanligini ko‘rish mumkin. Hisoblashlar ayni kompleksda ta’qiqlangan hudud kengligi 2,44 eV tengligi kelib chiqdi. Bu esa bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleks yorug‘likni ko‘proq yutishini hamda zaryad inyeksiyasi yaxshiroq amalga oshirshini bildiradi. Shuningdek bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleksning tuzilishini o‘rganish uchun rentgen difraksiyasidan foydalanildi. Tadqiqotlar kompleksning kristall tuzilishga ega ekanligi hamda kristall tuzilish triklin singoniyaligini ($P1$) ko‘rsatdi (7-rasm).



7-rasm. bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfa kompleksning difraktogrammasi.

ISSN 3030-3907

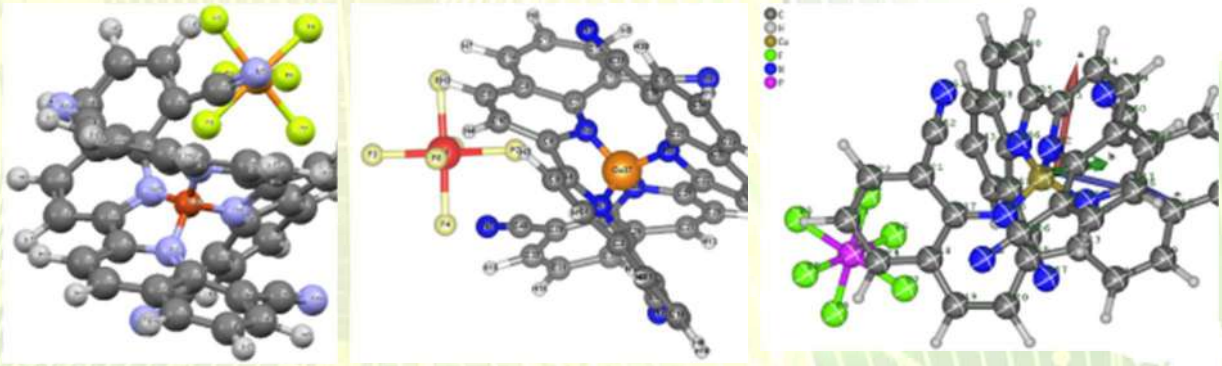
Difraksiya natijalariga ko‘ra undagi tegishli cho‘qqilar indeksi quyidagi jadvalda keltirilgan (1-jadval).

1-jadval.

bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleksi difraksiya cho‘qqilari Miller indeksi.

2θ (º)	***hkl***
10,829	(010)
11,896	(100)
14,149	(111)
15,913	$(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$
17,380	(002)
25,502	(201)
27,119	(003)
37,906	(330)
44,056	(341)
64,463	(255)

Quyidagi rasmda bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleksning fazoviy tuzilishi a, b va c o‘qlar bo‘yicha tasvorlangan (8-rasm).



8-rasm. bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleksning *a, b, c* o‘qlar bo‘ylab kristall tuzilishining ko‘rinishi.

XULOSALAR.

BSQE uchun bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat komplek sintezi erituvchilarsiz, mexanokimyoviy usulda amalga oshirildi. IQ spektroskopiyasi natijalari kompleks hosil bo‘lishida koordinatsion bog‘ mis va azot orasida hosil bo‘lishini, nitril ligandi esa kompleks hosil bo‘lishida qatnashmasligini ko‘rssatdi. Olingan kompleks birikmaning Raman spektrlari ham komplrks hosil bo‘lishida IQ spektroskopiyasi natiajalrini tasdiqladi. Sintez qilingan bis(6,6'-disiyano-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat kompleksning turli erituvchilardagi elektron yutilish spektrlari ulardagi o‘tishlar MLCT tabiatli ekanligini ko‘rsatdi. Kompleksning diffuz aks etish spektri esa undagi o‘tishlar

ISSN 3030-3907

bevosita bo‘lib, uning BSQE uchun sensibilizator sifatida mos kelishini ko‘rsatdi. Kompleksning rentgen difraksiyasi natijalari $[Cu(dcbpy)_2]PF_6$ kompleksi yuqori kristall darajasida bo‘lib, uning singoniyasi triklin ekanlgini tasdiqladi.

ADABIYOTLAR

1. Tercan, M., & Dayan, O. (2019). Synthesis and DSSC applications of Ru (II) complexes bearing benzimidazole type ligands. Journal of Electronic Materials, 48(1), 642.
2. Birel, Ö., Nadeem, S., & Duman, H. (2017). Porphyrin-based dye-sensitized solar cells (DSSCs): a review. Journal of fluorescence, 27(3), 1075-1085.
3. Singh, V. K., Kanaparthi, R. K., & Giribabu, L. (2014). Emerging molecular design strategies of unsymmetrical phthalocyanines for dye-sensitized solar cell applications. Rsc Advances, 4(14), 6970-6984.
4. Obotowo, I. N., Obot, I. B., & Ekpe, U. J. (2016). Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives. Journal of Molecular Structure, 1122, 80-87.
5. Tomar, N., Agrawal, A., Dhaka, V. S., & Surolia, P. K. (2020). Ruthenium complexes based dye sensitized solar cells: Fundamentals and research trends. Solar Energy, 207, 59-76.
6. Bomben, P. G., Robson, K. C., Koivisto, B. D., & Berlinguette, C. P. (2012). Cyclometalated ruthenium chromophores for the dye-sensitized solar cell. Coordination Chemistry Reviews, 256(15-16), 1438-1450.
7. Bashir, R., Makhdoom, A. R., Bilal, M. K., & Badar, M. A. (2018). Comparative study of the photovoltaic behavior of ruthenium and the other organic and inorganic Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC). Optik, 157, 11-15.
8. He, L. J., Chen, J., Bai, F. Q., Jia, R., Wang, J., & Zhang, H. X. (2016). The influence of a dye–TiO 2 interface on DSSC performance: a theoretical exploration with a ruthenium dye. RSC Advances, 6(85), 81976-81982.
9. Toshpulatov, D. T., Tashpulatov, K. S., Eshmuradova, G. B., Nasimov, A. M., Mirzaev, S. E., & Magdiev, S. N. (2025). Synthesis and photophysical studies of fluorescent iron complex for sensitizer applications. Rasayan Journal of Chemistry, 18(2).

ISSN 3030-3907