GETEROLEPTIK MIS(I) KOMPLEKS BIRIKMALARINING FOTOFIZIKAVIY VA FOTOKIMYOVIY TADQIQOTI

X.Sh.Tashpulatov
Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti,
D.R.Hamdamova
Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti,
R.A.Ravshanov
Samarqand davlat tibbiyot universiteti Akademik litseyi,

Annotatsiya. Ushbu ishda mis(I) ning ikki xil ligand bilan geteroleptik kompleks birikmalarinin fotokimyoviy hamda fotofizikaviy xossalari spektral usullar yordamida o‘rganilgan. Geteroleptik komplekslarning xossalarini o‘rganish uchun qutbliligi turlicha bo‘lgan erituvchilar tanlab olingan. Kompleks birikmalarning turli erituvchilardagi spektral xossalari asosida molekulalarning bo‘yoq sezgir quyosh elementlari uchun ishlatilish istiqbollari muhokama qilingan.

Kalit so‘zlar: geteroleptik kompleks, sensibilizator, spektroskopiya, qutblilik, erituvchi ta’siri.

Abstract. This work studied the photochemical and photophysical properties of copper(I) heteroleptic complexes with two different ligands using spectral methods. Solvents with different polarities were selected to study the properties of heteroleptic complexes. Based on the spectral properties of the complexes in different solvents, the prospects for the use of the molecules for dye-sensitized solar cells were discussed.

Keywords: heteroleptic complex, sensitizer, spectroscopy, polarity, solvent effect.

Аннотация. В данной работе спектральными методами изучены фотохимические и фотофизические свойства гетеролептических комплексов меди(I) с двумя различными лигандами. Для изучения свойств гетеролептических комплексов были выбраны растворители с различной полярностью. На основе спектральных свойств комплексов в различных растворителях обсуждены перспективы использования молекул для сенсибилизированных красителем солнечных элементов.

Ключевые слова: гетеролептический комплекс, сенсибилизатор, спектроскопия, полярность, эффект растворителя.

Kirish.

Bo‘yoq sezgir quyosh elementlari (BQSE) elektr energiyasini ishlab chiqarish uchun quyosh nuridan foydalanadigan fotovoltaik texnologiya turi hisoblanadi. Fotosezgir bo‘yoqdan foydalangan holda bu elementlar fotosintezga o‘xshash jarayon orqali yorug‘lik energiyasini elektr energiyasiga aylantiradi. Fotosensibilizatorlik jarayonida bo‘yoq quyosh nurini yutadi (asossan ultrabinafsha

ISSN 3030-3907

hamda ko‘rinadigan elektromagnit nurlar sohasida) va elektronlarni qo‘zg‘algan holatga o‘tkazadi. Keyin qo‘zg‘algan elektronlar yarimo‘tkazgich materialiga (odatda mezog‘ovak TiO_2 yoki ZnO) o‘tkaziladi. Ushbu texnologiya ishlab chiqarish xarajatlarini kamaytirishi, miniaturalashtirish imkoniyati, kam yorug'lik sharoitida samarali ishlash qobiliyati bilan tavsiflanadi. Bu esa uni an’anaviy juda toza kremniyga asoslangan quyosh batareyalariga istiqbolli muqobil bo‘lia olish imkoniyatini berishi mumkin. BQSE sohasidagi tadqiqotlar asosan samaradorlik va barqarorlikni oshirish, xom ashyo sifatida arzon materiallarni ishlatish, yashil texnologiyalardan foydalanish kabi yo‘nalishlarda davom etmoqda.

Mis(I) komplekslari bo‘yicha tadqiqotlarni 2 ta guruhga bo‘lish mukin: gomleptik hamda geteroleptik ligandli komplekslar. Bir guruh tadqiqotchilar bis(2,9–dimetil–1,10–fenantrolin)mis(II/I) komplekslari ($[Cu(dmp)_2]^{2+/+}$) yordamida quvvatni konversiyalash samaradorligi (*power conversion efficiency*) PCE 1,4% ga erishdi [1]. Keyinchalik bu natija boshqa tadqiqotchilar tomonidan yaxshilandi [2]. 2016 yilda D–π–A LEG4 organik bo‘yoq yordamida salt yuruvchi kuchlanish (*open circuit voltage*) V_{OC} 1,0 V dan yuqori hamda 8,3% PCE ga erishgan. Ular shuningdek $[Cu(dmp)_2]^{2+/+}$ kompleksi Red-Ox potentsial standart vodorod elektrodga nisbatan 0,93 V oksidlangan bo‘yoq molekulalarining 0,14 eV kabi kichik potensiali bilan yaxshi regeneratsiyasiga erisha oldi va shu bilan ichki energiya yo‘qotishlarini minimallashtirdi [3]. Yana bir tadqiqotda 1,1–bis (2–piridil) etan ligandni o‘z ichiga olgan yangi Cu mediatorini – $[Cu(byp)_2]^{2+/+}$ ni sintez qildi [4]. Bunda PCE 9,0% (V_{OC} = 0,90 V, J_{SC} = 14,1 mA/cm^2) ga erishildi, ammo qisqa muddatli keyin u 6% ga kamaydi.

Fenantrolin komplekslari bir guruh olimlar tomonidan yanada rivojlangan [5]. Ular $[Cu(2–mezitil–4,7–dimetil–1,10–fenantrolin)_2]^{2+/+}$ ni $[Cu(dmp)_2]^+$ va uning oksidlangan pentakoordiantsiyalangan shakli $[Cu(dmp)_2Cl]^+$ bilan solishtirdilar. Ushbu elektrolitlarni π–kengaytirilgan benzotiadiazol bo‘yoq G3 bilan qo‘llab ular maksimal 4,4% PCE ga erishdilar. Ular, shuningdek, $[Cu(dmp)_2]^+$ dagi metil guruhlari yoki $[Cu(2–mesitil–4,7–dimetil–1,10–fenantrolin)_2](PF_6)_2$ ning ikkita mezitil xalqalari tomonidan yuzaga keladigan sterik to‘siq ta’siridagi farqlarni tahlil qildilar. Natijada ikkinchisiga nisbatan oksidlanish/qaytarilishda kichikroq konformatsion modifikatsiyaga olib kelishini taklif qilishdi va bu ko‘proq manfiy Red-Ox potentsialiga olib keladigan “qulflash” vazifasini bajardi [6].

Mis(I) sensibilizatorlarining ishlashini yaxshilash uchun bitta ligand L1 bo‘yoq molekulasini yarimo‘tkazgichga bog‘lash uchun, ikkinchi ligand L2 elektrolitdan bo‘yoq molekulasiga elektron o‘tishini yaxshilash uchun xizmat qiladigan geteroleptik komplekslar ustida ham tadqiqotlar alohida e’tibor tortib kemloqda. Lekin $[Cu(L1)(L2)]^+$ tipidagi geteroleptik komplekslarni eritmada toza

ISSN 3030-3907

holda ajratish qiyin. Chunki ular quyidagi reaksiya tenglamasi bo‘yicha eritmada muvozanatda bo‘ladi:

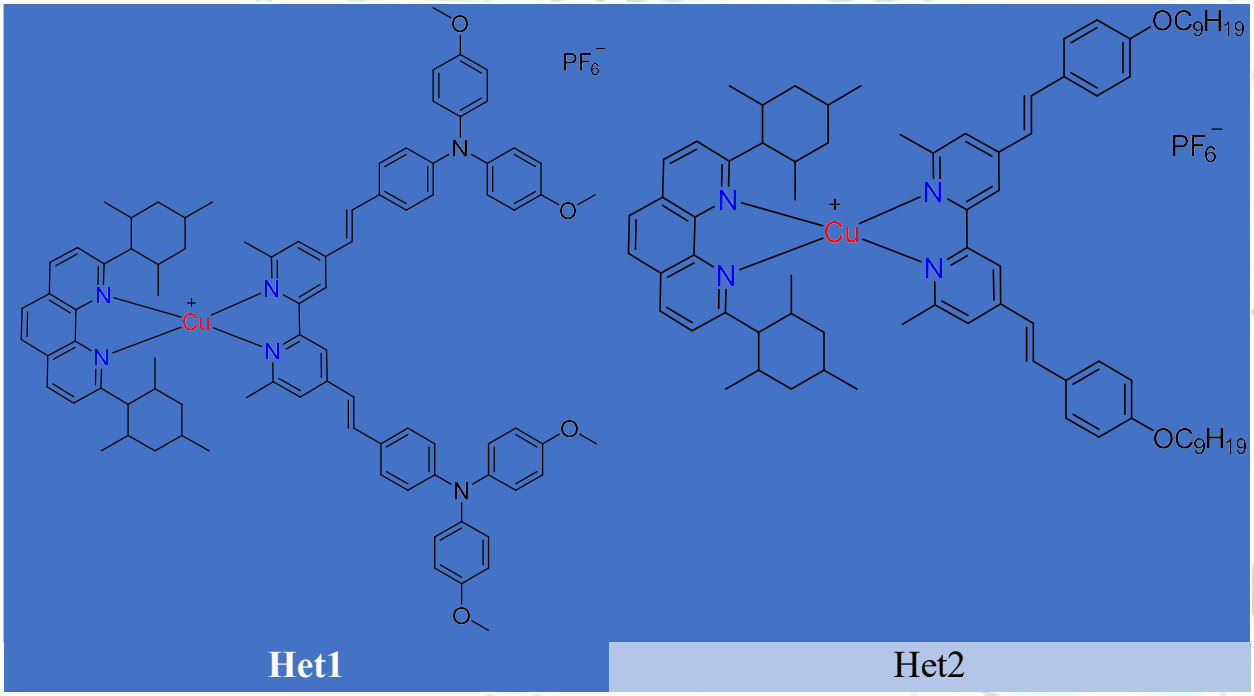
$$2[Cu(L1)(L2)]^+ \rightleftharpoons [Cu(L1)_2]^+ + [Cu(L2)_2]^+$$

2013 yildan beri bir guruh olimlar yarimo‘tkazgich yuzasiga bitta bosqichda adsorbsiyalanishi mumkin bo‘lgan geteroleptik bis(diimin) mis(I) komplekslarini ajratish uchun HETPHEN yondashuvini qo‘llashdi [7].

Ushbu tadqiqotning maqsadi geteroleptik mis(I) komplekslarini turli erituvchilarda fotofizikaviy hamda fotokimyoviy xossalarini statsionar spektral usullar bilan o‘rganish hisoblanadi.

Tajribaviy qism.

Ushbu tadqiqotda 2 ta geteroleptik mis(I) komplekslari tanlab olindi: (mezitil)(4,4'-((1E,1'E)-(6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-4,4'-diyl)bis(eten-2,1-diyl))bis(N,N-bis(4-metoksifenil)anilin)mis(I) geksaftorofosfat, (mezitil)(6,6'-dimetil-4,4'-bis((E)-4-(noniloksi)stiril)-2,2'-bipiridin)mis(I) geksaftorofosfat (1-rasm). Erituvchilar sifatida qutbliligi eng kattadan eng kichik bo‘lgan diapazondagilar hamda erituvchilar aralashmasi tanlab olindi.



1-rasm. Mis(I) ning geteroleptik komplekslari tuzilishi.

Komplekslarning elektron yutilish spektrlari UV-2600 spektrofotometrida qayd qilindi (Shimadzu, Yapniya). Kyuvtalar sifatida standart 1 cm qalinlikdagi kvats kyuvetalar ishlatildi. Moddalarning infraqizil spektrlarini olish uchun IRAffinity 1S FT IQ spektrofotometri ishlatildi (Shimadzu, Yaponiya). Statsionar lyuminessent tahlil RF-6000 spektrofluorimetrida bajarildi (Shimadzu, Yaponiya).

Natijalar va ularning tahlili.

ISSN 3030-3907

To‘rtta toza erituvchi va bitta yuqori qutblilikdan juda past qutblilikkacha bo‘lgan erituvchi aralashmasida olingan komplekslarning fotofizik xossalari o‘rganildi. Ya’ni, asetonitril (CH_3CN), atseton (CH_3COCH_3), tetragidrofuran (C_4H_8O), toluol (C_7H_8) va $Tol_{70}THF_{30}$ erituvchilar. Sof erituvchilarning dielektrik singdiruvchanliklari va sindirish ko‘rsatkichlari adabiyotdan olingan va 1-jadvalda keltirilgan [8] . Aralash erituvchi ($Tol_{70}THF_{30}$) uchun dielektrik singdiruvchanlik va sindirish ko‘rsatkichi quyidagi tenglamalar yordamida erituvchilar aralashmalaridagi hajmiy ulushlaridan f hisoblab chiqilgan:

$$\varepsilon(Tol_{70}THF_{30}) = f_{Tol}\varepsilon_{Tol} + f_{THF}\varepsilon_{THF} \quad (1)$$

$$n^2(Tol_{70}THF_{30}) = f_{Tol}n^2_{Tol} + f_{THF}n^2_{THF} \quad (2)$$

Tadqiqotlarda kerakli erituvchi qutbliligiga erishish uchun $f_{Tol} = 0,7$ va $f_{THF} = 0,3$ qiymatlar olindi. Erituvchilarning qutblilik ko‘rsatkichlari Lippert va Mataga tomonidan aniqlangan Δf qutblanish funksiyasi yordamida baholandi [9].

$$\Delta f = \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (3)$$

1-jadval.

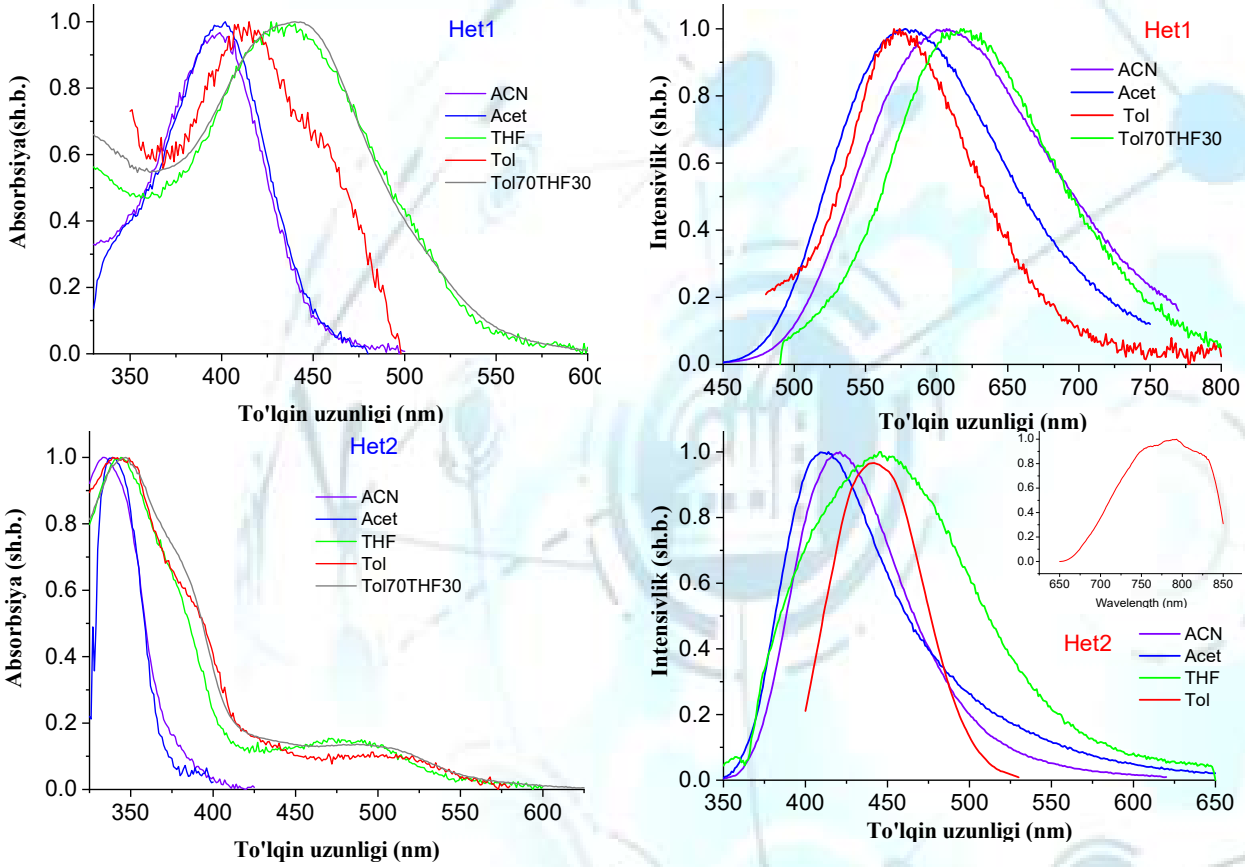
Erituvchilar hamda erituvchilar aralashmasining fizik xossalari.

Erituvchi	Sindirish ko‘rsatkichi, n	Dielektrik singdiruvchanligi, ε	Erituvchining qutblilik funksiyasi
Atsetonitril – CH_3CN	1,344	37,5	0,305
Atseton – CH_3COCH_3	1,359	20,7	0,284
Tetragidrofuran – C_4H_8O	1,407	7,58	0,21
Toluol – C_7H_8	1,497	2,38	0,013
$Tol_{70}THF_{30}$	1,47	3,94	0,113

Turli erituvchilarda Het1-Het2 komplekslari uchun xona haroratida (normalashgan) elektron yutilish va (normallashtirilgan) nurlanish spektrlari quyida keltirilgan (2-rasm). Het1 komplekining elektron yutilish spektrlarini ikkita asosiy sohaga bo‘lish mumkin: ko‘rinadigan sohadagi keng yutilish polosasi va ultrabinafsha sohada ligand markazlashtirilgan (LC) polosa. Ushbu komplekslar 400 nm dan 460 nm gacha bo‘lgan yutilish maksimallari bilan juda intensiv o‘tishlarni namoyon qiladi hamda bu eritmalarga to‘q sariqdan qizil ranggacha bo‘lgan rang beradi. Ushbu polosa uchun molyar nur yutish koeffitsienti $8 \cdot 10^4$ M^{-1} cm^{-1} atrofida. Shuni ta’kidlash kerakki, kuchli ligand tutgan geteroleptik mis(I) komplekslari uchun ko‘rinadigan elektron yutilish spektrlari o‘ziga xos bo‘lib, odatda 400 nm dan

ISSN 3030-3907

ortiq katta to‘lqin uzunlikda yana bitta polosa namoyon qiladi. Het2 kompleks ultrabinafsha sohada juda kuchli yutilish polosasini ko‘rsatadi, shu bilan birga ikkinchi kuchsizroq diapazon ham 500 nm atrofida kuzatiladi. Birinchi polosa ligand ichidagi zaryad ko‘chishi (*intra-ligand charge transfer*) ILCT ga mos keladi. Shu bilan birga, ikkinchi MLCT o‘tishlaridan kelib chiqishi mumkin.



2-rasm. Het1 va Het2 komplekslarning turli erituvchilardagi (normallashgan) elektron yutilish va nurlanish spektrlari.

Ko‘pchilik holda lyuminofor qo‘zg‘atilgan holatda (μ_Q) asosiy holatga (μ_A) qaraganda kattaroq dipol momentini namoyish etadi. Erituvchi qutbliligining oshishi bilan nurlanish maksimumi past energiyalarga sohaga siljishiga sabab bo‘ladi.

Erituvchi va lyuminofor o‘rtasidagi o‘zaro ta’sir asosiy hamda qo‘zg‘algan holatlar o‘rtasidagi energiya farqiga ta’sir qiladi. Energiya farqi odatda quyida keltirilgan Lippert-Mataga tenglamasi bilan tavsiflanadi:

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2}{hc}\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right)\frac{(\mu_Q - \mu_A)}{a^3} + k$$

bu yerda h – Plank doimiysi ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J·s), c – yorug‘likning vakuumdagi tezligi ($2{,}998 \cdot 10^8$ m/s), n – erituvchining sindirish ko‘rsatkichi, ε – vacuum dielektrik singdiruvchanligi ($8.854 \cdot 10^{-12}$ Kl^2/J·m), a - fluorofor joylashgan bo‘shliq radiusi. Shuni ta’kidlash kerakki, Lippert tenglamasida fluorofor va yuqori tartibli

ISSN 3030-3907

termlarning qutblanish qobiliyati e'tiborga olinmaydi. Bundan tashqari, absorbsiya va nurlanish uchun bir xil qo'zg'algan holat ishtirok etishi kerak.

Ko'rinadigan diapazonning molyar nur yutish koeffitsienti qiymatlari ham Cu(I) komplekslarining yorug'lik absorbsiya xususiyatining sezilarli yaxshilanishini sabab bo'ldi: HET1-HET4 molyar nur yutish koeffitsientlari mis(I) diimin komplekslarinikidan deyarli bir o'n marta kattaroq. Ko'rinadigan sohadagi yutilish polosasi – MLCT hamda ILCT ga mos keladigan bir nechta o'tishlarning ustma-ust tushishidir.

Xulosalar.

Mis(I) ning geteroleptik hosil qilgan komplekslari qutbliligi turlicha bo'lgan erituvchilarda fotofizikaviy hamda fotokimyoviy o'rganilganda yuqori kvant unumi hamda yuqori molyar nur yutish koeffitsientini namoyon qildi. Olingan komplekslarning eritma qutbliligiga bog'liq ravishda batoxrom siljish namoyon qilishi kuzatildi. Har ikkala geteroleptik kompleks BSQE uchun sensibilizator vazifasini bajarishi mumkin.

Adabiyotlar

1. Hattori S. et al. Blue copper model complexes with distorted tetragonal geometry acting as effective electron-transfer mediators in dye-sensitized solar cells //Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127. – №. 26. – P. 9648-9654.
2. Karlin K. D., Yandell J. K. Redox behavior of blue copper model complexes. Redox potentials and electron-transfer kinetics of some copper (II)-copper (I) complexes with nitrogen and thioether donors //Inorganic Chemistry. – 1984. – T. 23. – №. 9. – P. 1184-1188.
3. Freitag M. et al. Copper phenanthroline as a fast and high-performance redox mediator for dye-sensitized solar cells //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – T. 120. – №. 18. – P. 9595-9603.
4. Liu Y. et al. Electron-affinity-triggered variations on the optical and electrical properties of dye molecules enabling highly efficient dye-sensitized solar cells //Angewandte Chemie. – 2018. – T. 130. – №. 43. – P. 14321-14324.
5. Magni M. et al. Tetracoordinated bis-phenanthroline copper-complex couple as efficient redox mediators for dye solar cells //Inorganic Chemistry. – 2016. – T. 55. – №. 11. – P. 5245-5253.
6. Magni M. et al. Steric vs electronic effects and solvent coordination in the electrochemistry of phenanthroline-based copper complexes //Electrochimica Acta. – 2014. – T. 141. – P. 324-330.
7. Sandroni M. et al. First application of the HETPHEN concept to new heteroleptic bis (diimine) copper (I) complexes as sensitizers in dye sensitized solar cells //Dalton Transactions. – 2013. – T. 42. – №. 30. – C. 10818-10827.

ISSN 3030-3907

8. Dean J. A. Lange's handbook of chemistry. – 1999.
9. Lakowicz J. R. (ed.). Principles of fluorescence spectroscopy. – Boston, MA : Springer US, 2006.

ISSN 3030-3907