



UO'K: 546,9

6,6-DISIYANO-2,2-BIPIRIDIN BILAN KOBALT(II) NING GOMOLEPTIK KOMPLEKS BIRIKMASI SINTEZI VA FOTOKIMYOVIY TADQIQOTI**СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОЛЕПТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II) С 6,6-ДИЦИАНО-2,2-БИПИРИДИНОМ****SYNTHESIS AND PHOTOCHEMICAL STUDY OF THE HOMOLETTIC COMPOUND OF COBALT(II) WITH 6,6-DICYANO-2,2-BIPYRIDINE****Toshpulatov Doston Tolmas o'g'li¹** ¹Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, assistent**Tashpulatov Xurshid Shukurovich²** ²Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, kimyo fanlari nomzodi, dotsent**Nasimov Abdullo Muradovich³** ³Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti texnika fanlari doktori, professor**Eshmuradova Gulsara Bekpo'latovna⁴** ⁴Mirzo Ulug'bek nomidagi Samarqand davlat arxitektura – qurilish universiteti, assistent**Mirzayev Sherzodbek Eshbek o'g'li⁵** ⁵Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, assistent**Toshpulatov Hojimurod Qobil o'g'li⁶** ⁶Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, magistrant**Annotatsiya**

Ushbu ishda bo'yoqlarga sezgir quyosh elementlari uchun Co(II) ioninig 6,6 – disiano-2,2-bipiridin bilan hosil qilgan gomoleptik kompleks birikmasining sintez qilindi. Olingan $[Co(L_1)_3](PF_6)_2$ kompleksning fotokimyoviy xossalari diffuz aks etish va FT IQ spektrlari yordamida o'rganildi. Kompleks birikmalarning tuzilishi va fotokimyoviy hamda fotofizikaviy xossalari orasidagi bog'liqlik tahlil qilindi.

Аннотация

В данной работе для сенсibilizированных красителем солнечных элементов синтезирован гомолептический комплекс, образованный ионом Co(II) с 6,6-дициано-2,2-бипиридином. Фотохимические свойства полученного комплекса $[Co(L_1)_3](PF_6)_2$ исследовали методами диффузного отражения и ФТ ИК-спектров. Проанализирована связь между строением и фотохимическими и фотофизическими свойствами комплексных соединений.

Abstract

In this work, a homoleptic complex formed by Co(II) ion with 6,6-dicyano-2,2-bipyridine was synthesized for dye-sensitized solar cells. The photochemical properties of the obtained $[Co(L_1)_3](PF_6)_2$ complex were studied using diffuse reflectance and FT IR spectra. The relationship between the structure and photochemical and photophysical properties of complex compounds was analyzed.

Kalit so'zlar: Co(II) komplekslar, 6,6-disiano-2,2-bipiridin, diffuz aks etish, Kubelka-Munk funksiyasi, Taus usuli, noorganik bo'yoqlar.

Ключевые слова: комплексы Co(II), 6,6-дициано-2,2-бипиридин, диффузное отражение, функция Кубелки-Мунка, метод Тауса, неорганические красители.

Key words: Co(II) complexes, 6,6-dicyano-2,2-bipyridine, diffuse reflection, Kubelka-Munk function, Taus method, inorganic dyes.

KIRISH

Fotoelektrokimyoviy elementlar quyosh energiyasini elektr energiyasiga aylantirish uchun an'anaviy qattiq holatdagi $p-n$ o'tish fotovoltaiklariga muqobil sifatida ishlab chiqilgan [1]. Bunda quyosh nurlarini yutuvchi sifatida lyuminessent yashash davri va molyar ekstinksiya koeffitsienti yuqori bo'lgan $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kabi koordinatsion birikmalardan foydalanish kam energiyali boshlang'ich materiallarni bir xil elementlardagi yuqori energiyali mahsulotlarga aylantirishning birinchi usullaridan biri hisoblanadi. Kobaltga asoslangan komplekslar bir elektronli tashqi sfera-oksidaanish-qaytarilish juftlari sifatida hozirgi vaqtda bo'yoq sezgir quyosh elementlarida (BQSE) I^-/I_3^- redoks (mediator) juftini almashtirish uchun eng istiqbolli va muvaffaqiyatli moddalardir [2]. Ularning xususiyatlari BQSE larni tijoratlashtirish uchun javob beradi. Chunki ular qaytariladigan elektrokimyoviy xususiyatlarga, strukturaviy sozlanishi va Fermi darajasining musbat qiymatlariga ega. Shuningdek, I^-/I_3^- bilan solishtirganda ko'rinadigan yorug'likni yutishi va yuqori barqarorlikni namoyon qiladi. Metall komplekslarning elektron xossalari va oksidaanish-qaytarilish kimyosi markaziy metall kationini yoki, eng muhimi, ligandlarni o'zgartirish orqali osongina sozlanishi mumkin [3-4].

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODOLOGIYA

Ma'lumki, atrof-muhit yorug'ligi sharoitida BSQE ishlashiga kelsak, turli bo'yoqlar bilan sensibilizatsiya qilingan qurilmalarda $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ elektrolitidan foydalanilgan. Eng yaxshi natijalarga Y123 bo'yog'i erishilgan bo'lib, u 1000 lyuks yorug'lik intensivligida 24,5% quvvat konversiyasi samaradorligini bergan [5].

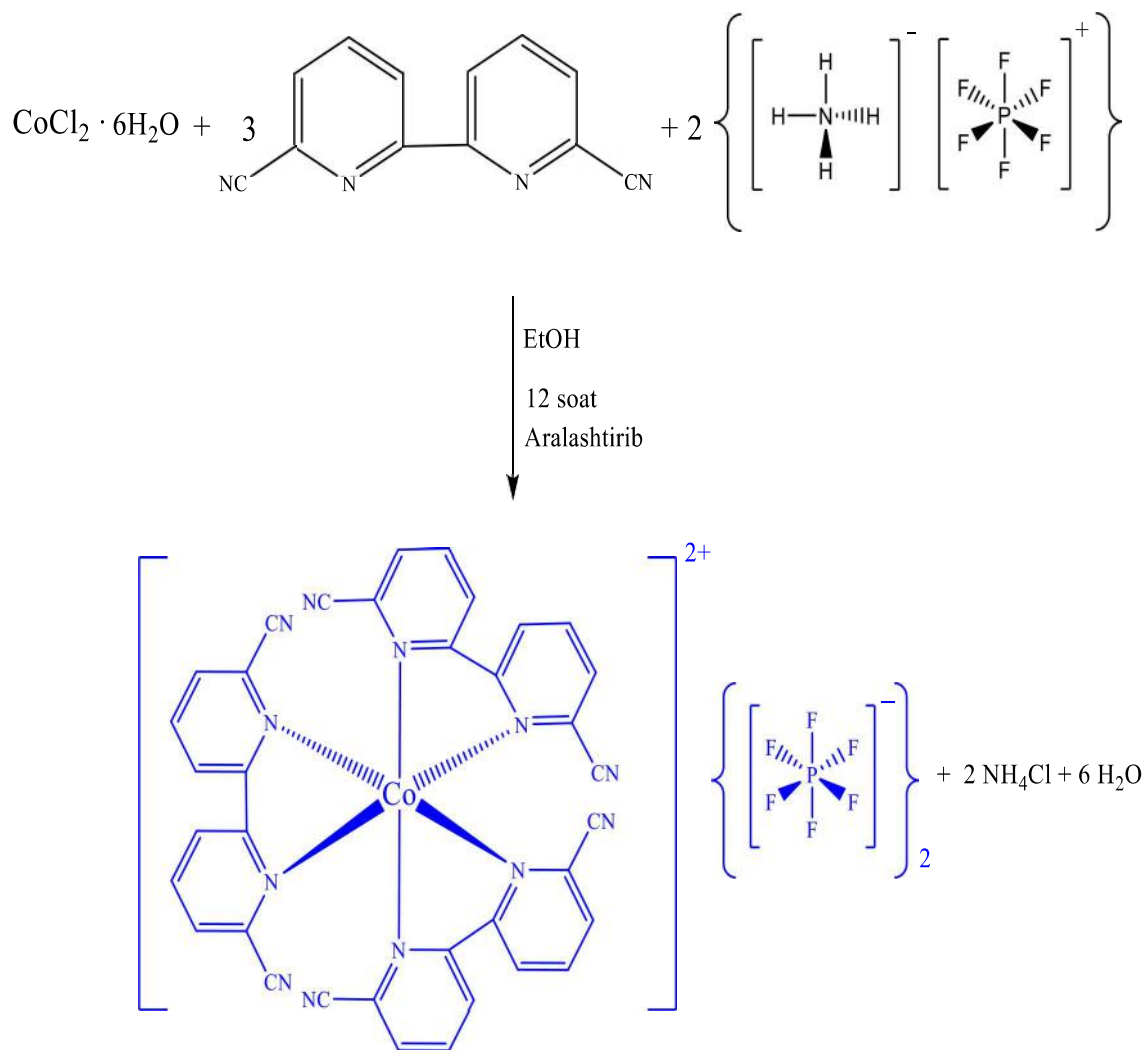
Shunga qaramasdan kobalt komplekslarining ayrim kamchiliklari saqlanib qolmoqda. Ular katta molekulyar o'lchamga ega bo'lib, sekin massa transporti va diffuziyaga sabab bo'ladi. $\text{Co}(\text{II})$ va $\text{Co}(\text{III})$ oksidaanish darajalari o'rtasidagi katta qayta taqsimlanish energiyalari bo'yoqni qayta tiklash uchun zarur bo'lgan umumiy energiyani oshiradi va ularning uzoq muddatli barqarorligi ta'sir qilishi mumkin. Eritmadagi komplekslar, ehtimol, tizimli ravishda nazorat qilinishi kerak bo'lgan ligand almashinuviga moyil bo'ladi [6].

Ushbu ishda kobalt(II) ning 6,6-disiyano-2,2-bipiridin bilan hosil qilgan kompleks birikmalari sintezi va ularni turli usullar bilan fotokimyoviy tadqiqoti amalga oshirilib, olingan kompleks birikma BQSE sinab ko'rildi.

TAJRIBAVIY QISM

$[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{PF}_6)_2]$ sintezi. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,18 mmol, 42,84 mg) va 6,6-disiyano-2,2-bipiridin (L_1) (0,54 mmol, 111,4 mg) aralashmasi 20 ml EtOH eritildi va 10 soat qaytar sovutgichda aralastirish yo'li bilan 70 °C haroratda reaksiya olib borilib, aralashmaga NH_4PF_6 (0,36 mmol, 58,68 mg) 10 ml distirlangan suvda eritilgan issiq eritmasi tomchilatib qo'shilishi bilan geksoftorofosfat tuzi sifatida eritma cho'kdi. Aralashma rangi och qizil rangdan och pushti ranga bo'yaldi. NH_4PF_6 qo'shilgan aralashma 2 soat davomida ya'na aralastirildi. So'ngra aralashma xona haroratigacha sovutilganda cho'kma hosil bo'ldi. Olingan och pushti rangli kompleks cho'kma filtr orqali filtrlanib, etanol bilan bir necha marta yuvildi va dastlab xona haroratida, so'ngra quritish shkafida quritildi. Reaksiya unumi: 0,1732 g (81,35%). pH=6,04 ga teng.

Reaksiya uchun olingan moddalarning mol nisbatlari yuqoridagicha tasvirlash mumkin (1-sxema).



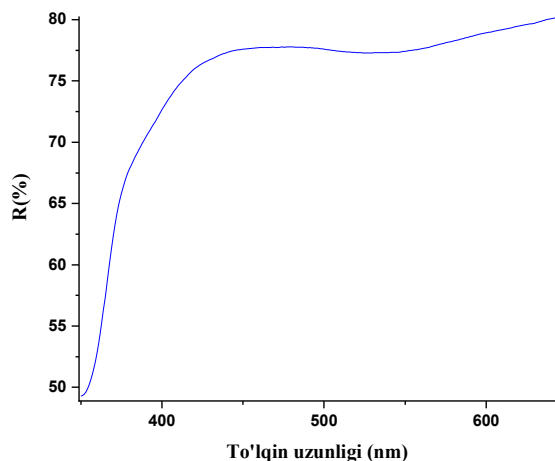
1-sxema. $[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{PF}_6)_2]$ sintezi.

NATIJAR VA ULARNING TAHLILI

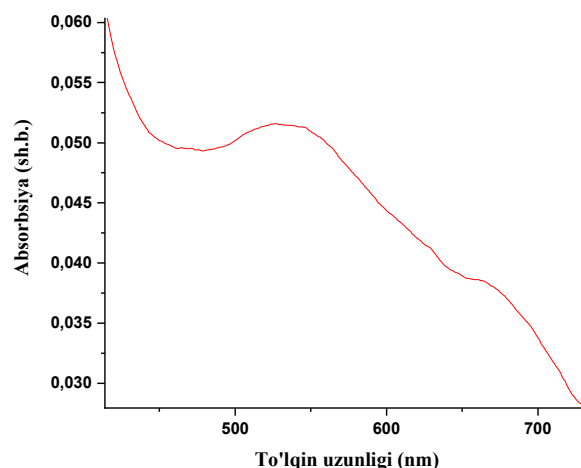
Olingan kompleks birikmalarning fotokimyoviy xossalari elektron yutilish va Fure transformatsion infraqizil spektroskopiyasi yordamida o'rganildi.

1-rasmda ko'rsatilgan $[\text{Co}(\text{L}_1)_3](\text{PF}_6)_2$ tarkibli kompleks birikmaning diffuz aks etish 643 nm $R=80\%$; $F(R_\infty)=0,025$, 431 nm $R=75,1\%$; $F(R_\infty)=0,0413$; 389 nm $R=70,1\%$; $F(R_\infty)=0,0638$; 374 nm $R=65,3\%$; $F(R_\infty)=0,0922$, 368 nm $R=60,6\%$; $F(R_\infty)=0,1281$; 363 nm $R=55,1\%$; $F(R_\infty)=0,1829$; 355 nm $R=50,4\%$; $F(R_\infty)=0,2441$ teng bo'lishi Kubelka-Munk funksiyasi yordamida aniqlandi. Ushbu spektr tahlilidan shuni ko'rish mumkinki diffuz aks etish $R(\%)$ qiymati qancha kichkina bo'lsa Kubelka-Munk funksiyasi shuncha katta qiymatga ega bo'ladi.

Diffuz aks etish ($R\%$) dan foydalanib kompleks birikmaning absorbsiya (sh.b.) qiymati hisoblandi. $[\text{Co}(\text{L}_1)_3](\text{PF}_6)_2$ kompleksning elektron yutilish spektrida 524 nm dan 547 nm oralig'ida keng yutilish maksimumiga ega hamda 662 nm atrofida ham intensivligi kichik bo'lgan polosa mavjudligini ko'rish mumkin (2 rasm).

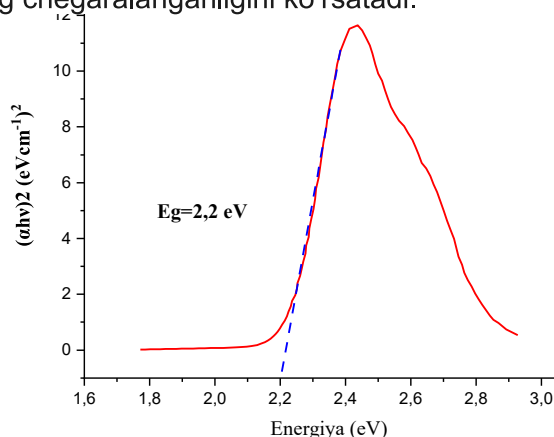


1-rasm. $[\text{Co}(\text{L}_1)_3](\text{PF}_6)_2$ tarkibli kompleks birikmaning diffuz aks etish spektri

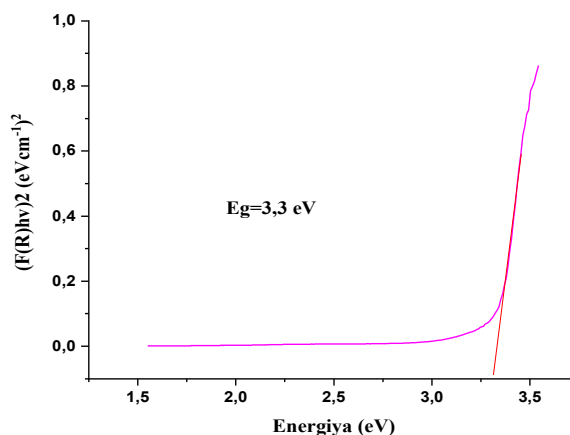


2-rasm. $[\text{Co}(\text{L}_1)_3](\text{PF}_6)_2$ tarkibli kompleks birikmaning elektron yutilish spektri

Akvakompleksning etanoldagi eritmasida elektron o'tishlar energiyasini hisoblash uchun Taus usulidan foydalanildi. Bunda har ikkalasida $(ah\nu)^2$ va $(ah\nu)^{1/2}$ nisbatan bir xil qiymat – 2,2 eV natija olindi (3-rasm). Olingan natija 511 nm dagi yutilish maksimumi bilan solishtirilganda farq borligi (2,43 eV, 10,45%), shuningdek 2,2 eV qiymat kobalt kompleksidagi elektron o'tishlar sonining chegaralanganligini ko'rsatadi.



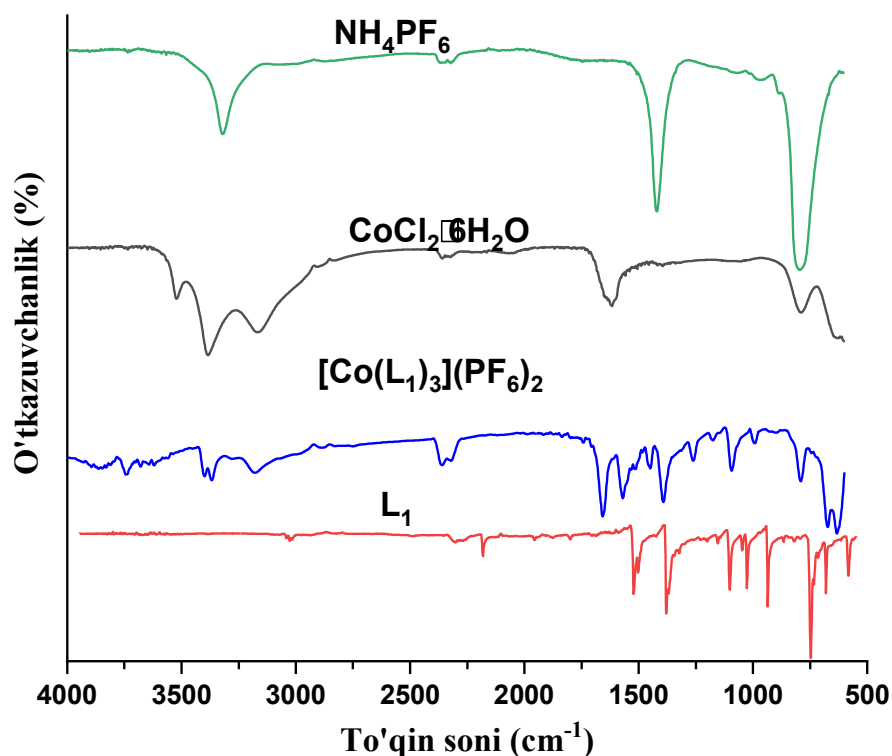
3-rasm. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksi elektron o'tishlari energiyasi.



4-rasm. $[\text{Co}(\text{L}_1)_3](\text{PF}_6)_2$ kompleksi elektron o'tishlari energiyasi.

Sintez qilingan bipiridin hosilali kompleksning elektron o'tishlari energiyasini Taus usuli bilan hisoblaganda har ikkala $(ah\nu)^2$ va $(ah\nu)^{1/2}$ ga nisbatan bir xil qiymat – 3,3 eV natija olindi (4-rasm).

6,6-disiano-2,2-bipiridin(L1)ning IQ spektri unda tegishli tebranish chastotalari 2350 cm^{-1} , CO_2 tegshli polosa, 1522 cm^{-1} bo'lgan tebranish C=N halqalarining tebranish chastotasiga bog'liq, 1379 cm^{-1} sohasidagi kuchli chiziqlar C=N bog'lanishlarining assimetrik tebranishga to'g'ri keladi. 1522 cm^{-1} bo'lgan tebranish C=N halqalarining tebranish chastotasiga bog'liq (5-rasm).



5-rasm. $[\text{Co}(\text{L}_1)_3](\text{PF}_6)_2$ tarkibli kompleks birikmaning IQ spektri

Sintez qilingan $[\text{Co}(\text{L}_1)_3](\text{PF}_6)_2$ tarkibli kompleks birikmaning IQ spektrida ligand tegishli valent va deformatsion tebranish chastotalari O-H ning keng cho'qqisi $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ da gidrat kompleksda kuzatilsa, hosil bo'lgan kompleksda faqatgina CH guruhlari uchun $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ nisbatan o'rtacha intensivlikda yutilish polosalari kuzatildi. Havodagi karbonat anhidrid tufayli 2350 cm^{-1} da tebranish kuchsiz signal kuzatildi. 1655 cm^{-1} va 1392 cm^{-1} sohasidagi kuchli chiziqlar C=N bog'lanishlarining assimetrik tebranishga to'g'ri keladi. 1570 cm^{-1} bo'lgan tebranish C=N halqalarining tebranish chastotasiga bog'liq, va $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ da polasalar tebranish C-X (X; C, O) bog'lanishlari bilan bog'liq. Molekuladagi Co-N tebranish chastotalari spektrning quyi chastota qismida joylashganligi uchun ko'rinmaydi.

XULOSA

Olingan kompleks birikmada diffuz aks etish $R(\%)$ kamayishi bilan Kubelka-Munk funksiyasi $F(R_\infty)$ ortishi chiziqli bog'lanish hosil qildi. Elektron yutilish spektri tahlili shuni ko'rsatdiki, yutilish maksimumi 524 nm dan 547 nm oralig'ida keng yutilish maksimumiga bo'lib bu esa quyosh nurini yaxshi konvertatsiya qilishga imkon beradi. Elektron o'tishlari energiyasini Taus usuli orqali hisoblanganda $[\text{Co}(\text{L}_1)_3](\text{PF}_6)_2$ Eg=3,3 eV ga teng bo'lib, akvakompleksda esa 2,2 eV ni tashkil etdi. Sintez qilingan $[\text{Co}(\text{L}_1)_3](\text{PF}_6)_2$ tarkibli kompleksning elektron o'tish energiyasi katta bo'lishiga sabab ligand kuchli maydonda energiyasi jihatdan katta ajralishga olib kelgan deb xulosa qilish mumkin.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

- Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (2000). Molecular photovoltaics. *Accounts of chemical research*, 33(5), 269-277.
- Freitag, M., & Boschloo, G. (2017). The revival of dye-sensitized solar cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2(1), 111-119.
- Saygili, Y., Stojanovic, M., Michaels, H., Tjepelt, J., Teuscher, J., Massaro, A., ... & Freitag, M. (2018). Effect of Coordination Sphere Geometry of Copper Redox Mediators on Regeneration and Recombination Behavior in Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *ACS Applied Energy Materials*, 1(9), 4950-4962.
- Nelson, J., Haque, S. A., Klug, D. R., & Durrant, J. R. (2001). Semiconductors II: Surfaces, interfaces, microstructures, and related topics-Trap-limited recombination in dye-sensitized nanocrystalline metal oxide electrodes. *Physical Review-Section B-Condensed Matter*, 63(20), 205321-205321.
- Venkatesan, S., Lin, W. H., Teng, H., & Lee, Y. L. (2019). High-efficiency bifacial dye-sensitized solar cells for application under indoor light conditions. *ACS applied materials & interfaces*, 11(45), 42780-42789.
- Muñoz-García, A. B., Benesperi, I., Boschloo, G., Concepcion, J. J., Delcamp, J. H., Gibson, E. A., ... & Freitag, M. (2021). Dye-sensitized solar cells strike back. *Chemical Society Reviews*, 50(22), 12450-12550.