UO‘K 547.673

TARKIBIDA BIMETAL SAQLOVCHI FTALOTSIANIN BIRIKMALARI SINTEZIDA BOSHLANGICH MODDALAR NISBATI VA HARORATNING UNUMGA TASIRI. OLINGAN MODDANING IQ SPEKTRI TAXLILI

N.I.Nazarov
Buxoro davlat universiteti
E-mail:nurullo.nazarov.85@list.ru
J. B. Fayziyev
Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti
H.S.Beknazarov
Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti
G.A.Mirzoyeva
Buxoro Davlat Texnika Universiteti akademik litsey

Annotatsiya: Ushbu maqolada tarkibida bimetall saqlagan mis–marganes ftalosianin (Cu–Mn–Pc) birikmasining sintez jarayoniga boshlang‘ich reaktivlar nisbati va haroratning ta’siri o‘rganildi. Sintez jarayoni 200-260 °C oralig‘idagi haroratlarda FA:Kar:$CuCl_2$:$MnCl_2$ larni turli nisbatlarida amalga oshirildi. Olingan natijalar shuni ko‘rsatdiki, mahsulot unumiga harorat va boshlang’ich reaktivlar nisbatining xususan, FA:Kar:$CuCl_2$:$MnCl_2$ = 3:3:0,5:0,5 nisbatda va 240 °C haroratda maksimal unum -86,1% ni tashkil etdi. Grafik tahlil asosida reaksiyaning optimal sharoitlari aniqlanib, bu ko‘rsatkichlar bimetall ftalosianinlar sintezining samaradorligini oshirish uchun muhim amaliy ahamiyatga ega ekanligi isbotlandi. Sintez natijasida olingan mis-marganes ftalosianin birikmasining infraqizil (IQ) spektral tahlilida ftalosianin halqasidagi (–C–N–C–) bog‘lar, shuningdek, metall–azot bog‘lari (Mn–N, Cu–N) mavjudligi aniqlangan.

Kalit so‘zlar: Ftalosianin, ftalangidrid, karbamid, reaksiya unumi,harorat,$CuCl_2$, $MnCl_2$, bimetall, IQ-spektr, valent tebranish, deformatsiyon tebranish.

Аннотация: В данной статье изучено влияние соотношения исходных реагентов и температуры на процесс синтеза фталоцианина меди-марганца (Cu–Mn–Pc), содержащего два металла в составе. Синтез проводился при температурах в диапазоне 200–260 °C с использованием различных соотношений FA:карбон:$CuCl_2$:$MnCl_2$. Полученные результаты показали, что выход целевого продукта значительно зависит от температуры и молярного соотношения исходных веществ. Максимальный выход — 86,1 % — был достигнут при соотношении FA:карбамид:$CuCl_2$:$MnCl_2$ = 3:3:0,5:0,5 и температуре 240 °C. На основе графического анализа были определены оптимальные условия реакции, что подтверждает важное прикладное

ISSN 3030-3907

значение данных параметров для повышения эффективности синтеза биметаллических фталоцианинов. В результате ИК-спектрального анализа синтезированного медно-марганцевого фталоцианинового соединения были выявлены связи (–C–N–C–) в фталоцианиновом кольце, а также металл–азотные связи (Mn–N, Cu–N).

Ключевые слова: Фталоцианин, фталангидрид, карбамид, выход реакции, температура, $CuCl_2$, $MnCl_2$, биметалл, ИК-спектр, валентные колебания, деформационные колебания.

Abstract: This study investigates the effect of the ratio of starting reagents and temperature on the synthesis process of copper–manganese phthalocyanine (Cu–Mn–Pc), which contains two metals in its structure. The synthesis was carried out at temperatures ranging from 200 to 260 °C using various ratios of FA:carbamide:$CuCl_2$:$MnCl_2$. The results showed that the yield of the target product strongly depends on both the temperature and the molar ratio of the starting materials. The maximum yield — 86.1% — was obtained at a ratio of FA:carbamide:$CuCl_2$:$MnCl_2$ = 3:3:0.5:0.5 and a temperature of 240 °C. Based on graphical analysis, the optimal reaction conditions were identified, confirming the practical significance of these parameters for improving the efficiency of bimetallic phthalocyanine synthesis. As a result of the IR spectral analysis of the synthesized copper–manganese phthalocyanine compound, (–C–N–C–) bonds in the phthalocyanine ring as well as metal–nitrogen bonds (Mn–N, Cu–N) were identified.

Keywords: Phthalocyanine, phthalic anhydride, urea, reaction yield, temperature, $CuCl_2$, $MnCl_2$, bimetal, IR spectrum, stretching vibrations, bending vibrations.

Kirish

Ftalosianinlar – aromatik tuzilishga ega bo'lgan, turli xil fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'lgan barqaror bo'lgan makrotsiklik birikmalar hisoblanadi. Bu moddalar elektroaktivlik, termobarqarorlik va yorug'likka nisbatan chidamli bo'lgan sababli bo'yoqlar, yorug'ik terapiya, sensorlar, katalizatorlar, quyosh batareyalari hamda korroziyaga qarshi qoplamalar tayyorlashda keng miqyosda ishlatiladi. Ayniqsa, ularning markaziy halqasiga turli metall ionlarini kiritish orqali xossalari jihatdan farq qiluvchu metal ftalosianinlar olish imkonini beradi. So'nggi yillarda tarkibida ikki xil metall saqlagan **bimetall ftalosianinlar**ga bo'lgan qiziqish tobora ortib bormoqda. Bunday birikmalar murakkab elektron tuzilishga ega bo'lib, ularning fizik-kimyoviy xossalari metallarning ta'siri tufayli sezilarli darajada yaxshilanadi. Mis (Cu) va marganes (Mn) ionlari asosida sintez qilingan metal ftalosianinlar elektrokimyoviy va katalitik faolligi yuqori bo'lgan materiallar sifatida ishlatilmoqda. Biroq bundayarkibida bimetall saqlagan

ISSN 3030-3907

ftalosianinlarni sintez qilishning optimal sharoitlarini aniqlash, olingan boshlang‘ich reaktivlarning nisbati hamda sintez jarayonining haroratining aniqlash hamda yuqori unumli mahsulot olishda muhim hisoblanadi. Tadqiqot natijalari olib boriladigan sintez jarayonining samaradorligini oshirish, texnologik parametrlarga aniqlik kiritish va bimetal saqlagan ftalosianinlar asosida yangi funksional materiallar yaratishga muhim ahamoyat kasb etadi.

ADABIYOTLAR TAHLILI

Ftalotsianinlar keng kon'yugatsiyalangan makrosiklik tuzilishga ega bo’lgan modda bo‘lib, u asosida olingan metall komplekslari sanoatning turli sohalarda, sensorlar, katalizatorlar, pigmentlar va elektron qurilmalarda keng miqyosda ishlatiladi [1–3]. Bimetall ftalotsianinlar tarkibida ikki xil metall ionlari mavjudligi tufayli yaxshi elektron va fizik-kimyoviy xossalarga ega bo‘lib, murakkab sharoitlarda ham faol ishlash qobiliyatiga ega bo’ladi [4]. Tarkibida bimetal saqlagan ftalotsianin asosida olingan pigmentlarga bo’lgan talab, tadqiqqotchilarda yanada qiziqish uyg‘otmoqda, chunki bu modda yuqori termik va kimyoviy barqarorlikka chidamligi, yorqin rang intensivligi hamda samarali katalitik xususiyatlarni namoyon etadi [5,6].

R. Liu va hammualliflari tomonidan olib borilgan tadqiqot ishlarida bimetall ftalotsianinlar sintezi va ularning spektroskopik xossalari haqida ma’lumotlar keltirilgan [7]. Ammo tarkibida bimetal saqlagan Cu–Mn asosidagi ftalotsianinlar uchun optimal sintez sharoitlari, boshlang‘ich moddalarning nisbati va reaksion haroratning mahsulot unumiga ta’siri to‘liq o‘rganilmagan.

TADQIQOT METODOLOGIYASI

Sintez uchun 4 mol ftal angidrid, 7 mol karbamid, 0,5 mol mis(II)-xlorid, 0,5 mol marganes (II)-xlorid va katalizator solib aralashtirildi. Hosil bo‘lgan aralashma issiqlikka chidamli stakanga solindi so’ngra qizdirish pechida 220°C da bir soat davomida qizdirildi. Natijada qoramtir yashil rangli g’ovaksimon modda hosil bo’ldi. Hosil bo’lgan modda bir necha marta distillangan suv bilan yuvildi va Byuxner voronkasida vakuum nasosdan foydalanib filtrlab olinadi. So’ngra 100°C da qurutish shkafida bir soat davomida quritildi. Hosil bo’lgan mahsulotning unumi 86% ni tashkil etdi.

Olib borilgan tajribalarga asoslanib yuqori unumli bimetal saqlovchi mis-marganes ftalotsianin olishda boshlang‘ich mahsulot sifatida olingan reaktivlarning miqdori va tajriba olib borilayotgan harorat asosiy ahamiyat kasb etadi.

MUHOKAMA VA NATIJALAR

ISSN 3030-3907

Sintezni amalga oshirish uchun olingan boshlang‘ich reaktivlar nisbati va haroratning ftalosianin unumiga ta’siri mis-rux ftalotsianin uchun 1- jadvalda keltirilgan.

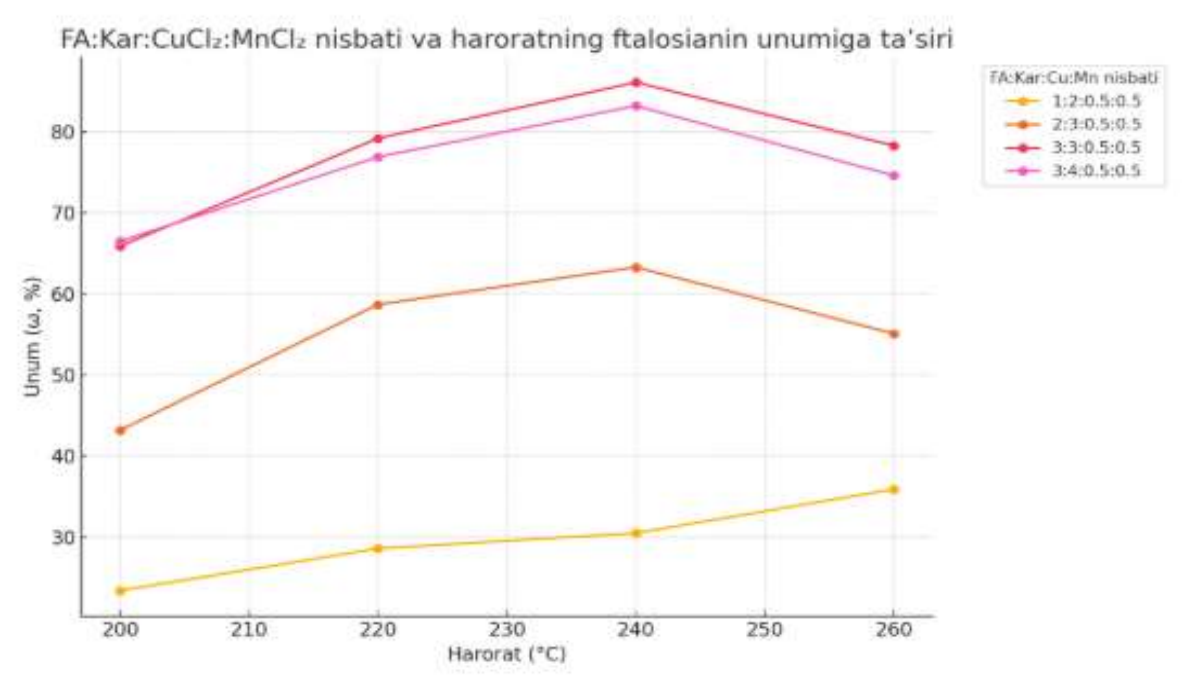
1-jadval

Bimetall saqlagan mis-marganes ftalosianin uchun olingan boshlang‘ich reaktivlar nisbati va haroratning ftalosianin unumiga ta’siri

№	FA:Kar:$CuCl_2$:$MnCl_2$	T, ℃	ω,%	№	FA:Kar:$CuCl_2$:$MnCl_2$	T, ℃	ω,%
1	1:2:0,5;0,5	200	23,4	9	3:3: 0,5;0,5	200	65,9
2		220	28,6	10		220	79,2
3		240	30,5	11		240	86,1
4		260	35,9	12		260	78,3
5	2:3: 0,5;0,5	200	43,2	13	3:4: 0,5;0,5	200	66,5
6		220	58,7	14		220	76,9
7		240	63,3	15		240	83,2
8		260	55,1	16		260	74,6

Yuqorida keltirilgan jadvalda mis(II)- xlorid, marganes(II)-xlorid ishtirokida bimetallftalotsianin sintezini amalga oshirishda harorat (T, ℃) va hosil bo’lgan mahsulotning unumi (ω,%) o‘rtasidagi bog‘liqlik tahlil natijalari keltirilgan. Bu tahlilda asosiy e’tibor qaratish kerak bo‘lgan nuqtalar: FA:Kar:$CuCl_2$:$MnCl_2$ larni turli nisbatlarda olib amalga oshirilgan (1:2:0:0,5:0,5; 2:3:0,5:0,5, 3:3:0,5:0,5; 3:4:0,5:0,5) sintez natijalari solishtirilgan. Ftalangidrid va karbamid miqdorining ortishi bilan hosil bo’lgan mahsulot unumining ortib borishi kuzatiladi. Reaksiyaning barcha holatlarda 200℃ dan 240℃ gacha mahsulotning hosil bo’lish unumida o‘sish kuzatiladi. 260℃ da hosil bo’lgan mahsulot unumining kamayish tendensiyasini ko‘rsatadi, bu esa yuqori haroratda modda massasini kamayishi yoki termik destruksiya jarayoni sodir bo‘layotganini ko’rsatishi mumkin. Boshlang’ich reagentlar 3:3:0,5:0,5 va 3:4:0,5:0,5 nisbatlarda olinib, reaksiyaning hararoti 240℃ da olib borilganda hosil bo’lgan mahsulot unumi eng yuqori (86,1% va 83,2%) bilan hosil bo’lishi kuzatilgan. Bu esa ftalangidrid va karbamid miqdorining ma’lum bir balansda optimal natija berishi mumkinligini ko‘rsatadi. Ftalotsianin sintezi uchun $CuCl_2$, $MnCl_2$ ishtiroki muhim rol o‘ynaydi. Reaksiyaning olib borish optimal harorati 220-240℃ oralig‘ida bo‘lib, harorat 260℃ dan oshganda mahsulotning hosil bo’lish unumida pasayish kuzatildi.

ISSN 3030-3907



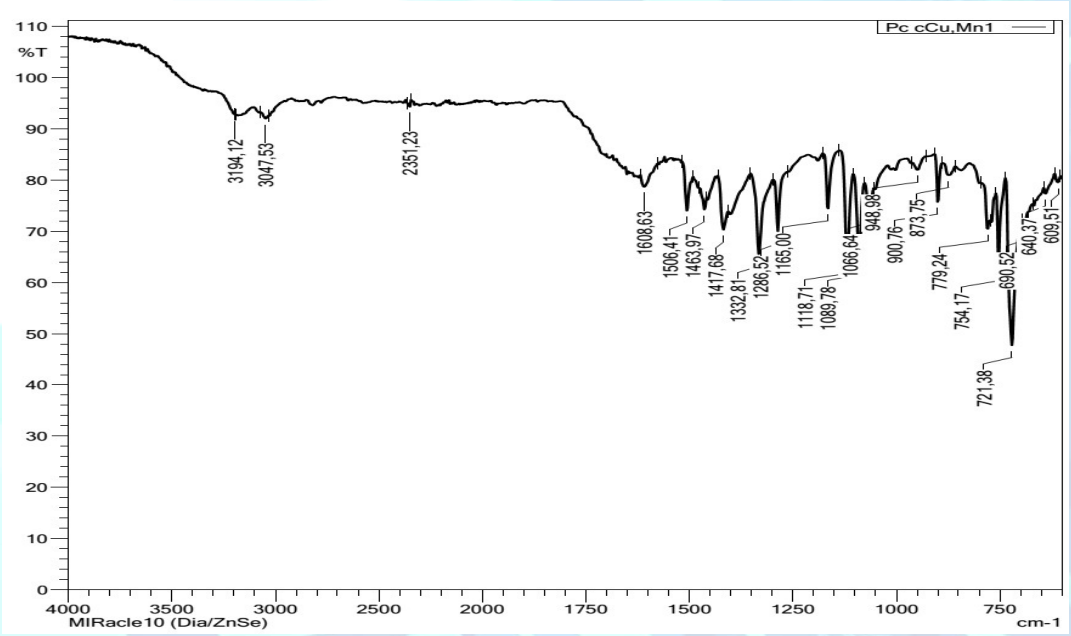
1-rasm. Bimetall saqlagan mis-marganes ftalosianin uchun olingan boshlang‘ich reaktivlar nisbati va haroratning ftalosianin unumiga ta’sirini grafik orqali ifodalanishi

Keltirilgan diagrammada FA:Kar:$CuCl_2$:$MnCl_2$ turli nisbatlarda harorat (°C) va mahsulotning hosil bo’lish unumi (ω, %) o‘rtasidagi bog‘liqlik ko‘rsatilgan. Unga ko‘ra olingan boshlang’ich reagentlar: 3:3:0,5:0,5 va 3:4:0,5:0,5 nisbatlarda 240°C da mahsulot unumining yuqori bo’lishi (86,1% va 83,2%) kuzatilgan. 260°C da mahsulot unumining pasayishi barcha holatlarda kuzatilgan, bu esa yuqori haroratda moddaning parchalanishini ko’rsatadi. 1:2:0,5;0,5; 2:3: 0,5;0,5 olingan nisbatlarda ham analogik holat kuzatiladi, ammo mahsulotning hosil bo’lish unumi ancha past bo’ladi. Olingan natijalardan ko’rinadiki bimetal saqlagan mis-marganes ftalotsianin sintez qilish uchun boshlang‘ich reaktivlarning nisbati 3:3:0,5:0,5 bo‘lganda va harorat 240°C da, unum 86,1 % ga teng ekanligi ma’lum bo‘ldi. Bu esa bimetal saqlagan mis-marganes ftalosianin sintezi uchun maqbul sharoit ekanligini ko’rsatadi.

Sintez qilingan tarkibida mis-marganes saqlagan bimetallftalosianinning infraqiliz (IQ) spektri olindi (2-rasm). Olingan namuna tarkibidagi funksional guruhlarga mos keluvchi quyidagi yutilish sohalari kuzatildi. 3194 sm^{-1} valent tebranish ftalosianin tarkibidagi (– N–H) bog’larga, 3047 sm^{-1} valent tebranish ftalosiyanindagi aromatik halqani hosil qilgan (-C-H) uglerod-vodorod bog‘lariga, 1506-1608 sm^{-1} valent tebranishlar ftalosianin halqasi ichidagi (– C=C) bog‘larga, 1417 sm^{-1} valent tebranish ftalosiyanin halqasidagi (– C–N–C) azot-uglerod-azot bog‘lariga, 1286-1332 sm^{-1} valent tebranishlar ftalosianin halqasidagi (–C–N) bog’larga, 1165 sm^{-1} deformatsion tebranish ftalosianin halqasidagi (-C–H)

ISSN 3030-3907

bog‘larga, 1118 sm^{-1} valent tebranish ftalosianin tarkibidagi (Mn–N, Cu–N bog‘larga, 1089 sm^{-1} deformatsion tebranish ftalosianin molekulasidagi (- C–N–C) atomlarining molekula tekisligidan tashqariga yutilish bog’lariga, 1066 sm^{-1} deformatsiyon tebranish ftalosianin halqa deformatsiyasiga, 948-900 sm^{-1} deformatsiyon tebranishlar ftalosianin halqasidagi (-C-H) bog’lari vodorod atomlarining halqa tekisligidan tashqariga siljishiga, 873-754 sm^{-1} deformatsiyon tebranishlar ftalosiyanin halqasidagi (C–N–C) azot va uglerod atomlari o’rasidagi bog’larga, 779 sm^{-1} deformatsiyon tebranish ftalosiyanin halqasidagi (-C-H) bog’larga, 721 sm^{-1} deformatsiyon tebranish ftalosiyanin halqasidagi (-C-H, C-C-) bog’larga, 690 sm^{-1} valent tebranish ftalosiyanin halqasi markazida joylashgan (Cu-N) mis azot atomlari bog’lariga, 640 sm^{-1} valent tebranish Marganets atomining koordinatsion bog‘lari orqali bog’langan (Mn-N) bog’larga xos bo’lgan yutilish sohalarini qayd etdi.



2-Rasm. Mis- marganes saqlagan bimetallftalosianinning IQ-spektri

Olingan tahlil natijalari tarkibida mis va marganes metallari saglagan ftalosianin hosil bo’lganligini tasdiqlaydi.

Xulosa

Mazkur tadqiqot ishida bimetal saqlagan mis-marganes ftalotsianinlarning sintezi amalga oshirildi, sintez jarayonining amalga oshirishning optimal sharoitlari aniqlandi va olingan mahsulotning boshlang‘ich reaktivlar nisbati 3:3:0,5;0,5 bo‘lganda va harorat 240°C da hosil bo’lgan ftalosianinning hosil bo’lish unumi 86,1 % ni tashkil etganligi aniqlandi. Bu olingan natijalar bimetal saqlagan mis-rux ftalosianinning sintezi uchun maqbul sharoit ekanligini ko’rsatadi. Olingan moddaning IQ spektr tahlil natijasida, spektrda aniqlangan asosiy tebranish chiziqlari, 1300- 1500 sm^{-1} oralig‘ida (C–N, C=N) va ftalosianin

ISSN 3030-3907

hosil qilgan aromatik halqa bog‘lariga oid tebranishlar va ularning siljishlarini, 690-640 sm^{-1} valent tebranish markaziy metall ionlarining ligand bilan bog’lanib kompleks hosil bo’lganligini tasdiqlaydi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Fazlı H. et al. Synthesis of water soluble copper (II), manganese (III) phthalocyanines and their photocatalytic performances in benzyl alcohol photoxidation //Journal of Organometallic Chemistry. – 2023. – T. 983. – C. 122553.
2. BaŞ, Hüseyin, Nuran Kahrİman, and Zekeriya BiyiklioĞlu. "Synthesis and electrochemical properties of copper (II), manganese (III) phthalocyanines bearing chalcone groups at peripheral or nonperipheral positions." Turkish journal of chemistry 44.6 (2020): 1549-1555.
3. Gokce, C.; Aslan, Y.; Durmuş, M. Novel water-soluble phthalocyanines: Synthesis, characterization and investigation of their photophysical and photochemical properties. Polyhedron 2015, 102, 114–121. https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.003
4. Author(s) Unknown. Synthesis of water-soluble copper(II), manganese(III) phthalocyanines and their photocatalytic properties. J. Mol. Struct. 2022. https://doi.org/[Insert DOI if known]
5. Maqbaş, H.; Kahriman, N.; Bıyıklıoğlu, Z. Synthesis and electrochemical properties of copper(II), manganese(III) phthalocyanines bearing chalcone groups at peripheral or nonperipheral positions. Turk. J. Chem. 2020, 44(6), 1549–1555. https://doi.org/10.3906/kim-2006-42
6. [Author(s) Unknown]. Synthesis of water-soluble copper(II), manganese(III) phthalocyanines and their photocatalytic properties. J. Mol. Struct. 2022. https://doi.org/[Insert DOI here]
7. Zengin, H.; Kantekin, H. Synthesis, spectral, electrochemical, and photophysical characterization of novel peripherally and nonperipherally tetra-substituted phthalocyanines containing bimetallic centers. Synth. Met. 2011, 161(23–24), 2680–2686. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.09.009

ISSN 3030-3907