UO‘K 547.673

TETRA-IZOINDOLLI RUX FTALOTSIANIN PIGMENTINI SINTEZ QILISH HAMDA SPEKTROSKOPIK VA TERMIK XOSSALARINI O‘RGANISH

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

Annotatsiya: Ushbu tadqiqot ishida rux xlorid ($ZnCl_2$) asosida rux ftalosianin pigmentining sintez qilish usuli va optimal sharoitlarlari ko’rsatildi. Sintezni amalga oshirish uchun olingan boshlang‘ich reaktivlar nisbati va haroratning pigmentlar unumiga ta’sirining eng maqbul sharoiti aniqlandi. Olingan pigmentning IQ-spektri olindi va tahlil qilindi, namuna tarkibidagi IQ spektrida qayd etilgan funksional guruhlarga mos keluvchi yutilish sohalari sintez qilingan pigmentning tuzilishi tasdiqlashi keltirilgan. Rux ftalotsianin pigmentining termik tahlili amalga oshirilib, uning termobarqarorligi aniqlandi.

Kalit so‘zlar: Ftalotsianin, rux xlorid, pigment sintezi, organik bo‘yoqlar, katalizator, kimyoviy barqarorlik, IQ-spektri, TGA, DTA

Аннотация: В данном исследовании представлены метод синтеза и оптимальные условия получения пигмента цинк фталоцианина на основе хлорида цинка ($ZnCl_2$). Определены наиболее благоприятные условия, при которых соотношение исходных реагентов и температура оказывают наибольшее влияние на выход пигмента. Получен и проанализирован ИК-спектр пигмента, приведены области поглощения, соответствующие функциональным группам, зафиксированным в ИК-спектре образца, что подтверждает структуру синтезированного пигмента. Проведен термический анализ пигмента цинк фталоцианина, определена его термическая стабильность.

Ключевые слова: Фталоцианин, хлорид цинка, синтез пигмента, органические красители, катализатор, химическая стабильность, ИК-спектр, TGA, DTA.

Annotation: this research work showed the synthesis method and optimal conditions of zinc phthalocyanine pigment based on zinc chloride ($ZnCl_2$). The optimal conditions for the effect of the ratio of the initial reagents obtained for the implementation of the synthesis and the temperature on the productivity of

ISSN 3030-3907

pigments were determined. The IQ spectrum of the resulting pigment was obtained and analyzed, the absorption areas corresponding to the functional groups recorded in the IQ spectrum in the sample are presented in confirmation of the structure of the synthesized pigment. A thermal analysis of the pigment zinc phthalocyanine was carried out and found to be thermobarky.

Keywords: phthalocyanine, zinc chloride, pigment synthesis, organic dyes, catalyst, chemical stability, IQ-spectrum, TGA, DTA

Kirish

Bugungi kunda kimyo sanoatida yuqori samador va barqarorlikka ega bo‘lgan organik pigmentlarga bo‘lgan talab tobora ortib bormoqda. Ftalotsianin molekulasi makrosiklik tuzilishga ega bo‘lib, to‘rt izoindol fragmentining konyugatsiyalanishi orqali hosil bo‘ladi. U markaziy qismida turli metall ionlarini koordinatsiyalash orqali kompleks birikmalarni hosil qiladi. Metall ionining turiga qarab ftalotsianinning fizik-kimyoviy, optik va elektrokimyoviy xossalari sezilarli darajada o‘zgaradi, bu esa ularning sanoatda, elektronika, optoelektronika va tibbiyyot sohalarida qo‘llanilish doirasini kengaytiradi. Ayniqsa, ftalotsianinlar sinfiga mansub bo’lgan pigmentlar o‘zining yorqin kuchli rang berish qobiliyati, kimyoviy va termik barqarorligi bilan alohida ahamiyat kasb etadi. Rux metali saqlagan ftalotsianinlar yuqori optik faollik, yorqin rang intensivligi va barqarorlik ko‘rsatkichlari bilan ajralib turadi. Tetra-izoindolli rux ftalotsianin pigmentining sintezi hamda uning tuzilishi va xossalarini o‘rganish ushbu moddaning yanada yuqori samarada modifikatsiya qilish orqali yangi funksional guruhlarini yaratish imkonini beradi.

ADABIYOTLAR TAHLILI

Ftalosianinlar metall-organik birikmalar sinfiga mansub bo‘lib, ularning yuqori barqarorligi, intensiv rang xususiyatlari va elektroximik xossalari turli sohalarda keng qo‘llanilishiga sabab bo‘ladi. Rux ftalosianini (ZnPc) organik quyosh panellari, kataliz, fotodinamik terapiya va datchik texnologiyalarida ishlatiladi [1].

Metall ftalotsianinlar odatda, ftalonitrilining metall xloridlari bilan o‘zaro ta’siri natijasida, 200°C dan yuqori haroratda qizdirilganda, erituvchilarida yoki termoyadroviy reaktiv usullari yordamida olinadi. Olingan metall ftalotsianinlar konsentrlangan sulfat kislotada eritilib pigmentga aylantiriladi[2].

Sintez qilib olingan metall ftalosianinlar va rux ftalosianinning (ZnPc) spektroskopik, elektroximik va katalitik xossalari aniqlangan[3].

Ftalotsianin - makrotsiklik tuzilishga ega bo‘lib, 18 π elektronni o‘z ichiga olgan birikma hisoblanadi. Ftalotsianinlar sikldagi H atomlari bilan, metall ionlari o‘zaro almashinishi hisobiga metall ftalotsianinlar sintez qilinadi[4].

ISSN 3030-3907

Metall ftalotsianinlar elektronika, opto-elektronika va foto-elektronika kabi sohalarda keng miqyosda ishlatiladi [5]. Ishlab chiqarilgan metal ftalotsianinlarning katta qismi (~ 90%) lok-bo‘yoq sanoatida pigment va bo‘yoq sifatida ishlatiladi.

Metall ftalotsianinlar odatda, ftalonitrilining metall xloridlari bilan o‘zaro ta’siri natijasida, 200°C dan yuqori haroratda qizdirilganda, erituvchilarida yoki termoyadroviy reaktiv usullari yordamida olinadi. Olingan metall ftalotsianinlar konsentrlangan sulfat yoki sirka kislotasi bilan demetallizatsiya qilinadi [2]. Bu usulda, toza ftalotsianin olinadi va reaksiya vaqti ko‘pincha 30 daqiqadan kam vaqtni talab qiladi. Metall ftalosianinlar orasida rux ftalosianin va uning hosilalari o‘zining zaruriy fotofizik xususiyatlarga ega ekanligi bilan ajralib turadi. Uning organik erituvchilarda juda yaxshi eruvchanligi, yuqori termik barqarorligi ushbu soha uchun katta ahamiyat kasb etadi. Metall ftalosianinlarga asoslangan organik yarimo‘tkazgichlarning o‘tkazuvchanlik xossasi zaryad tashuvchilarning harakatchanlik qiymati bilan chambarchas bog‘liqdir [6].

TADQIQOT METODOLOGIYASI

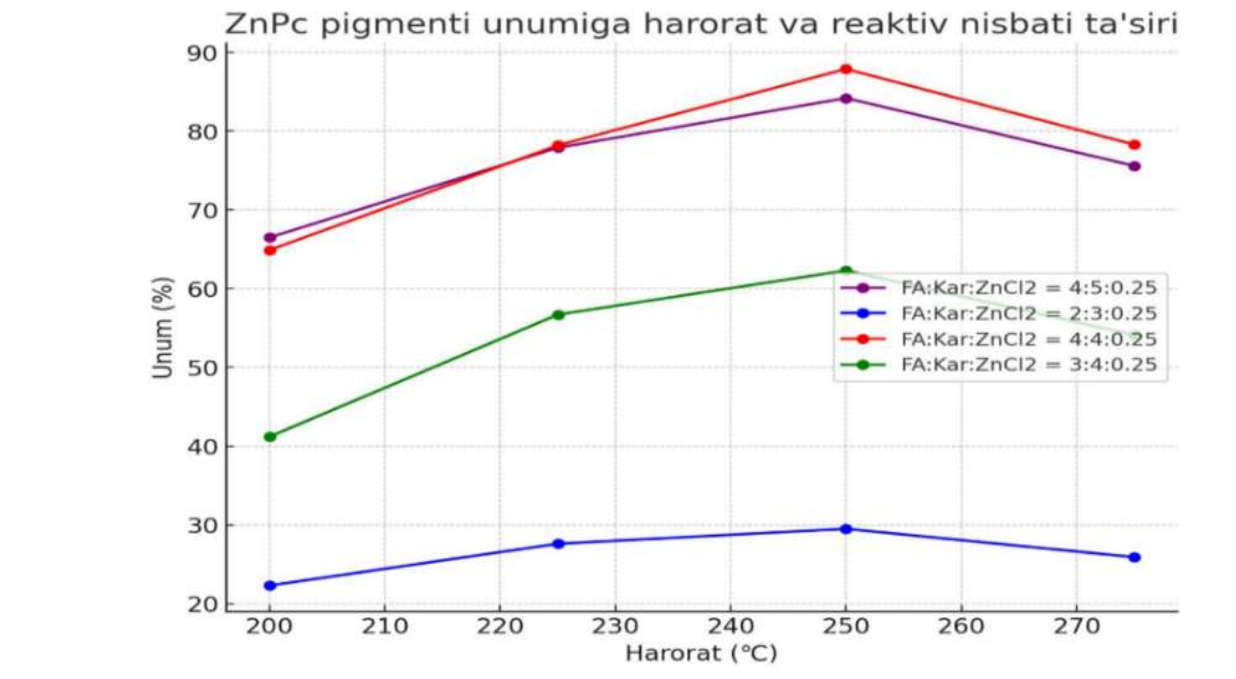
Rux xloriddan rux ftalotsianin pigmentini sintezi. Ftal angidrid 1 mol, karbamid 5 mol, rux xlorid 1 mol va katalizator aralashmasi stakanga solinadi. Ikki tomchi suv qo‘shilgandan so‘ng reaksiya mikroto‘lqinli pechga qo‘yiladi. Reaksiya harorati 250 °C da olib borilganda reaksiya 5 minutda tugab, to‘q yashil rangli g‘ovaksimon qattiq bo‘lmagan modda hosil bo‘ladi. Hosil bo‘lgan modda 100 °C haroratga qadar sovitiladi, to‘q yashil rangli g‘ovaksimon qattiq bo‘lmagan modda stakanda maydalanadi. Hosil bo’lgan rux ftalosianin 20 ml konsentrlangan (90 %) li sulfat kislotada eritiladi. Erish jarayonida eritma ozroq qiziydi, shuning uchun 50°C haroratgacha sovitiladi va erigan mahsulotga qaynoq suv qo‘shilib aralashtiriladi. Bunda reaksiyaga kirishmay qolgan boshlang‘ich mahsulotlar hamda oraliq mahsulotlar erib, eritmaga ajralib chiqadi. Hosil bo‘lgan rux ftalotsianin pigmenti cho‘kmaga tushadi. Reaksiya natijasida olingan pigmentning hosil bo’lish unumi 87,9 % ni tashkil etdi. Olingan rux ftalotsianin quritilgan so’ng xavonchada ezib maydalanadi va elakdan o‘tkaziladi. Olib borilgan tajribalarga asoslanib yuqori unumli rux saqlovchi ftalotsianin pigmentlarini olishda boshlang‘ich mahsulot sifatida olingan reaktivlar miqdori hamda olib borilayotgan tajribaning harorati asosiy ahamiyat kasb etadi.

MUHOKAMA VA NATIJALAR

Sintezni amalga oshirish uchun olingan boshlang‘ich reaktivlar nisbati va haroratning pigmentlar unumiga ta’siri rux ftalotsianin pigmenti uchun 1- rasmda keltirilgan. Keltirilgan rasmda rux xlorid ($ZnCl_2$) asosida ftalotsianin sintezini amalga oshirishda harorat (T, °C) va hosil bo’lgan mahsulotning unumi (ω,%)

ISSN 3030-3907

o‘rtasidagi bog‘liqlik tahlil natijalari keltirilgan. Bu izohda e’tibor qaratilishi lozim bo’lgan asosiy nuqtalar: FA:Kar:$ZnCl_2$ larni turli nisbatlarda olingan (2:3:0.25, 3:4:0.25, 4:4:0.25, 4:5:0.25) sintez natijalari qiyosiy solishtirilgan. Karbamid va rux xlorid miqdorining ko‘payishi bilan hosil bo’lgan mahsulot unumining ortib borishi kuzatiladi. Barcha holatlarda 200°C dan 250°C gacha mahsulotning hosil bo’lish unumida o‘sish kuzatiladi. 275°C da mahsulot unumining kamayish tendensiyasini ko‘rsatadi, bu esa yuqori haroratda modda massasini kamayishi yoki termal destruksiya jarayoni sodir bo‘lishini anglatishi mumkin. Boshlang’ich reagentlar 4:4:0,25 va 4:5:0,25 nisbatlarda olinib, reaksiyaning hararoti 250°C da olib borilganda hosil bo’lgan mahsulot eng yuqori unum (87,9% va 84,2%) bilan hosil bo’lishi kuzatilgan. Bu holat rux xlorid va karbamid miqdorining ma’lum bir balansda optimal natija berishi mumkinligini ko‘rsatadi. Ftalosianin sintezi uchun $ZnCl_2$ ishtiroki muhim rol o‘ynaydi. Reaksiyaning olib borish optimal harorati 225-250°C oralig‘ida bo‘lib, 275°C dan oshganda mahsulotning hosil bo’lish unumi pasayishi kuzatildi.

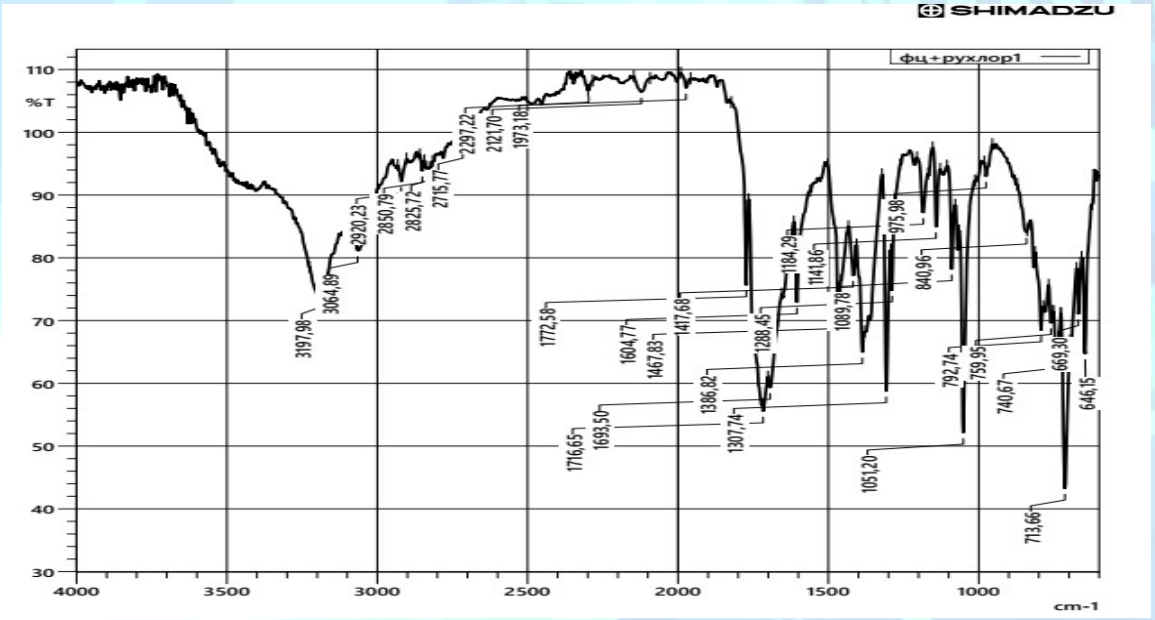


1-rasm. ZnPc pigmenti uchun olingan boshlang‘ich reaktivlar nisbati va haroratning pigmentlar unumiga ta’sirini grafik orqali ifodalanishi

Diagrammada turli FA:Kar:$ZnCl_2$ nisbatlari bo‘yicha harorat (°C) va mahsulotning hosil bo’lish unumi (ω, %) o‘rtasidagi bog‘liqlik ko‘rsatilgan. Unga ko‘ra boshlang’ich reagentlar: 4:4:0,25 va 4:5:0,25 nisbatlar 250°C da eng yuqori chiqish (87,9% va 84,2%) kuzatilgan. 275°C da chiqish pasayishi barcha holatlarda kuzatilmoqda, bu esa yuqori haroratda moddaning parchalanishi yoki yo‘qolishi mumkinligini anglatadi. 3:4:0,25 va 2:3:0,25 nisbatlarida ham analogik holat kuzatiladi, ammo mahsulotning chiqish unumi ancha past bo’ladi. Olingan

ISSN 3030-3907

natijalardan ko'rinadiki rux ftalotsianin pigmentini sintez qilish uchun boshlang'ich reaktivlarning nisbati 4:4:0,25 bo'lganda va harorat 250°C da, unum 87,9 % ga teng ekanligi ma'lum bo'ldi. Bu esa ZnPc pigmenti sintezi uchun maqbul sharoit ekanligini ko'rsatadi. Sintezla olingan pigmentning IQ-spektri olindi va tahlil qilindi.



2-rasm. Rux xlorid asosidagi rux ftalotsianin pigmentini IQ spektri

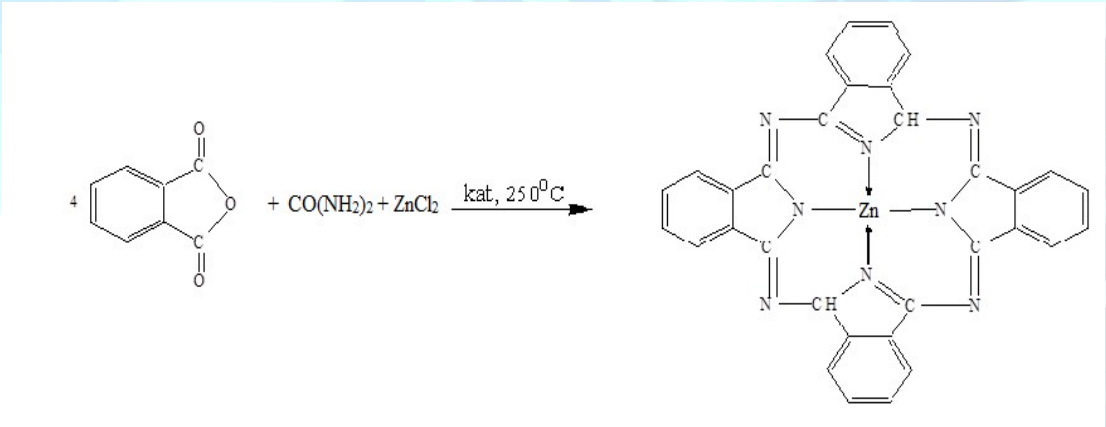
Sintez qilingan rux ftalotsianin pigmentini IQ spektrida namuna tarkibidagi funksional guruhlarga mos keluvchi quyidagi yutilish sohalari kuzatildi.

~3197,99 sm^{-1} yutilish sohasi OH va N-H tebranishlariga (gidroksil va amin guruhlari) mos keladi. Bu soha odatda O-H yoki N-H bog'larining valent tebranishlariga mos keladi. Agar bu yutilish soha keng bo'lsa, bunda vodorod bog'lanishlari borligini ko'rsatishi mumkin. ~3064,89 sm^{-1} yutilish sohasi C-H tebranishlari (Aromatik va Alifatik uglerod-vodorod bog'lari) aromatik halqaning C-H valent tebranishlariga mos keladi, ~2923-2863 sm^{-1} yutlish sohalarida C-H tebranishlari kuzatilib, metilen (-CH_2-) va metil (-CH_3) guruhlari mavjudligini ko'rsatishi mumkin. C≡N va C=C valent tebranishlari (Siano va Aromatik strukturalar) ~2227-2175 sm^{-1}: Bu sohalarda C≡N yoki C=C valent tebranishlari uchun xos, C=O va C=N tebranishlari (Keton, Amid va Imid strukturalari) ~1716,5 sm^{-1} va 1685.50 sm^{-1} dagi yutilish sohalar karbonil (C=O) va C=N tebranishlariga to'g'ri keladi. Bu amid yoki keton guruhlari mavjudligini ko'rsatadi. C=C va C=N tebranishlari (Aromatik va Geterotsiklli sistemalar)

~1604,77 sm^{-1}, 1487.13 sm^{-1}, 1388,62 sm^{-1} yutilish sohada qayd etilgan signallar aromatik C=C va C=N tebranishlariga xosdir, bu esa ftalotsianin yadrosining hosil bo'lganligini tasdiqlaydi. C-O-C va C-N tebranishlari (Efir va Amin strukturalari) ~1307,17 sm^{-1} va 1051,20 sm^{-1}: Bu diapazonlar C-O-C va C-N tebranishlariga mos keladi, bu esa efir va amin funksional guruhlari borligini ko'rsatishi mumkin.

ISSN 3030-3907

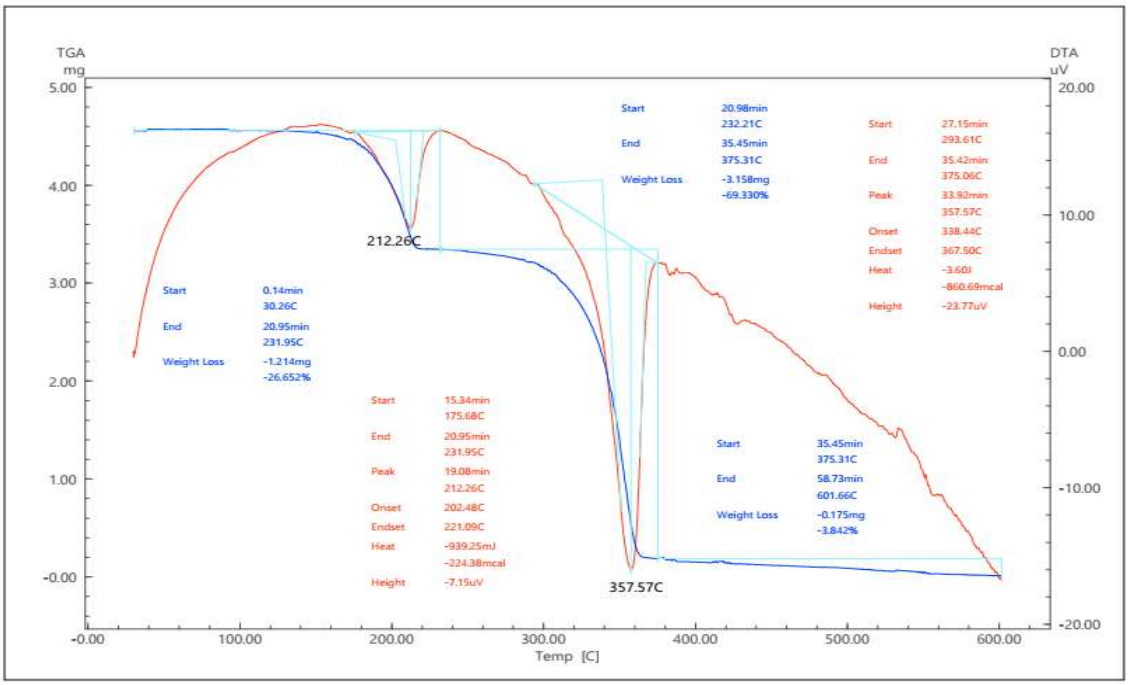
Metall-azot bog‘lari (M-N tebranishlari, bu holda Zn-N) ~740-680 sm^{-1} bu sohalarda Zn-N bog‘larining tebranishlarini ko‘rsatadi, bu esa ruh(II) ftalotsianinni tasdiqlaydi. Spektrdagi asosiy chiziqlar rux (Zn) ftalotsianin pigmentining hosil bo’lgani Zn-N bog‘lari (~740-680 sm^{-1}) bu moddaning metall kompleks ekanligini tasdiqlaydi. Karbonil (C=O), siano (C≡N) va aromatik C=C tebranishlari borligi qo‘shimcha modifikatsiyalar yoki ionli strukturalar borligini ko‘rsatishi mumkin. Bu modda ruh xlorid asosidagi ftalotsianin kompleksi hosil bo’lganligini tasdiqlaydi.



3-rasm. Rux xlorid asosidagi rux ftalotsianin pigmentining hosil bo’lish reaksiyasi

Olingan rux ftalosianin pigmentining termik tahlili amalga oshirildi. Rux xloridi asosidagi rux ftalotsianinning derivatogrammasi 3-rasmda keltirilgan bo‘lib, u 4 ta egri chiziqdan iborat. Dinamik termogravimetrik analiz egri chizig‘i (DTGA) (2-egri chiziq) tahlili shuni ko‘rsatadiki, DTGA egri chizig‘i asosan 3 ta intensiv parchalanadigan temperatura oralig‘ida amalga oshadi. 1-parchalanish oralig’i 30,26-212,26 ℃ temperaturaga, 2- parchalanish oralig’i 232,21-375,31 ℃ temperaturaga, 3-parchalanadigan oralig’i 375,31-601,66 ℃ temperaturaga mos keladi. 1-Temperatura egri chizig‘i; 2- dinamik termogravimetrik analiz egri chizig‘i (DTGA); 3- dinamik termogravimetrik analiz egri chizig‘ining hosilasi (DTGP); 4-DSK egri chizig‘i.

ISSN 3030-3907



4-rasm. Rux xloridi asosidagi rux ftalotsianinning derivatogrammasi

Olingan tahlillar natijalari shuni ko‘rsatadiki, 1-parchalanadigan oraliqda intensiv parchalanish jarayoni sodir bo‘ladi. Bu oraliqda umumiy massa miqdori, parchalanishning 26,652 % ya’ni massa 1,214 mg kamayadi. 2- parchalanadigan oraliqda 69,330 % ya’ni massa 3,158 mg kamayadi. 3- parchalanadigan oraliqda 3,842 % ya’ni massa 0,175 mg kamayadi. Bu derivatogrof tadqiqotlar natijasida ko‘rinadiki asosiy massa yo’qolishi 2-parchalanishda 232,21-375,31 ℃ oralig‘ida kechadi bunda massaning 69,330 % ya’ni 3,158 mg massa yo‘qoladi. 601,66 ºC dan keyin massaning o‘zgarishi kuzatilmaydi. Massa o‘zgarishsiz qoladi. Olingan natijalar sintez qilingan rux ftalotsianin pigmentini termobarqaror ekanligidan dalolat beradi.

Xulosa

Qizdirish usuli yordamida rux xlorid asosida rux ftalotsianin pigmenti sintezi amalga oshirildi va boshlang’ich reagentlar 4:4:0,25 va 4:5:0,25 nisbatlarda olinib, reaksiyaning hararoti 250℃ da olib borilganda hosil bo’lgan mahsulotning unumi eng yuqori bo’lishi aniqlandi. Olingan pigmentning IQ-spektri olinib tahlil qilindi. Olingan tahlil natijalari rux ftalotsianin pigmenti hosil bo’lganini tasdiqlaydi. Rux ftalotsianin pigmentining termik tahlili amalga oshirilib, uning termobarqarorligi aniqlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Шукуров Д. Х.,Тураев Х. Х., Каримов М.У., Джалилов А.Т., // Изготовление и анализ сенсибилизированных солнечных элементов с использованием пигмента на основе фталоцианина меди // Universum: технические науки: электрон. научн. журн.2020. № 11(80). С.73-77.

ISSN 3030-3907

2. Lu H., Kobayashi N. Optically active porphyrin and phthalocyanine systems // Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 10. – С. 6184-6261.
3. Stillman, M. J. (1993). The spectroscopic properties of phthalocyanines and their metal complexes. Coordination Chemistry Reviews, 125, 1-3.
4.Sesalan, B.Ş., A. Koca, and A. Göl, Water soluble novel phthalocyanines containing dodeca-amino groups. Des and Pigments, 2008. 79(3): p. 259-264.
5. Sakamoto, K. and E. Ohno-Okumura, Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines. Materials, 2009. 2(3): p. 1127-1179.
6. Шукуров Д. Х.,Тураев Х. Х., Каримов М.У., Джалилов А.Т., // Изготовление и анализ сенсибилизированных солнечных элементов с использованием пигмента на основе фталоцианина меди // Universum: технические науки: электрон. научн. журн.2020. № 11(80). С.73-77.

ISSN 3030-3907