



UDK: 667.287.5.

Dilmurod SHUKUROV,
Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti dotsenti
E-mail dkhursanovich@mail.ru
Xayit TURAEV,
Termiz davlat universiteti professori
Shoxrux ESHMURODOV,
Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti talabasi

DTPI professori v.b., k.f.d X.Adinayev taqrizi asosida

ТЕМИР ФТАЛОСИЯНИН ПИГМЕНТИНИНГ СИНТЕЗИ ВА УНИНГ DIFFERENSIAL TERMOGRAVIMETRIK TAHLILI

Annatsiya

Ushbu tadqiqotda yarimo'tkazgich va fotosensibilizator xususiyatlariga ega bo'lgan tarkibida temir saqlagan ftalosiyanin pigmenti sintezi amalga oshirildi. Sintez jarayonining unumiga ta'sir qiluvchi turli omillar ularning muqbul sharoitlari va ushbu pigmentning termik xossalari tadqiq etildi. Olingan mahsulotning tozaligi va termik barqarorligi (DTG-60, Simultaneous DTA-TG, Shimadzu, Yaponiya) rumusli analizator yordamida tahlil qilindi. Tahlil natijasida, pigmentning yuqori unumda olinishi turli parametrlar orqali optimal sharoitlari aniqlandi. Fe(II) ftalosiyanin pigmentining [50-800°C] gacha bo'lgan harorat oralig'ida differensial termik analiz (DTA) va termogravimetrik (TG) xususiyatlari o'rganildi.

Kalit so'zlar: Temir ftalosiyanin, yarimo'tkazgich, termogravimetrik analiz, termik barqarorlik, fotosensibilizator.

SYNTHESIS OF IRON PHTHALOCYANINE PIGMENT AND ITS DIFFERENTIAL THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Annotation

In this study, the synthesis of an iron-containing phthalocyanine pigment possessing semiconductor and photosensitizing properties was carried out. Various factors affecting the yield of the synthesis process, their optimal conditions, and the thermal properties of the pigment were investigated. The purity and thermal stability of the obtained product were analyzed using a DTG-60 simultaneous DTA-TG analyzer (Shimadzu, Japan). Based on the analysis results, the optimal synthesis parameters enabling the pigment to be obtained with a high yield were determined. The differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric (TG) properties of the Fe(II) phthalocyanine pigment were studied over the temperature range of 50–800 °C.

Keywords: Iron phthalocyanine, semiconductor, thermogravimetric analysis, thermal stability, photosensitizer.

СИНТЕЗ ПИГМЕНТА ФТАЛОЦИАНИНА ЖЕЛЕЗА И ЕГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Аннотация

В данном исследовании был проведен синтез железосодержащего фталоцианинового пигмента, обладающего полупроводниковыми и фотосенсибилизирующими свойствами. Были изучены различные факторы, влияющие на выход продукта в процессе синтеза, их оптимальные условия и термические свойства пигмента. Чистота и термическая стабильность полученного продукта были проанализированы с помощью анализатора ДТА-ТГ-60 (Shimadzu, Япония). На основе результатов анализа были определены оптимальные параметры синтеза, позволяющие получить пигмент с высоким выходом. Дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГ) фталоцианинового пигмента Fe(II) были изучены в диапазоне температур 50–800 °C.

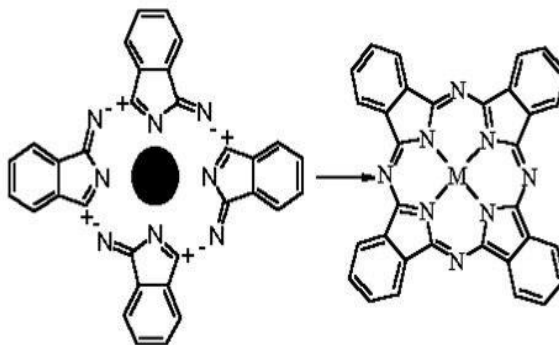
Ключевые слова: фталоцианин железа, полупроводник, термогравиметрический анализ, термическая стабильность, фотосенсибилизатор.

Kirish. Ftalosiyaninlar azot atomlari orqali o'zaro bog'langan tetramer izoindol ligandidan tashkil topgan konyugirlangan makrosiklik tuzilishga ega. Ftalosiyaninlar ko'pincha metall yoki metalloid ionlarini ikkita kovalent va ikkita koordinatsion bog'lanish orqali bog'lanib, bo'yoq va pigmentlar ishlab chiqarish, shuningdek organik elektron qurilmalarda faol material sifatida qo'llash imkonini beruvchi yuqori darajada barqaror komplekslarni hosil qiladi. Ko'pgina ftalosiyaninlarni sintez qilishda qo'llaniladigan prekursorlar nisbatan arzon bo'lib, yirik kimyoviy ishlab chiqaruvchilar katta miqdorlarda osonlik bilan sintez qilib olinadi. Ushbu omillar ftalosiyaninlarni turli amaliy qo'llanmalar uchun iqtisodiy va texnologik jihatdan qulay materiallarga aylantiradi, natijada ularning sanoat miqyosida energiya olish yoki fotokonvertatsiya yo'nalishlarda qo'llanilishi hanuzgacha faol o'rganilmoqda [1-2]. So'nggi yillarda muqobil energiya manbalari va barqaror kimyoviy texnologiyalarni rivojlantirishda metallorganik kompleks birikmalar, xususan, metall ftalosiyaninlar alohida o'rin tutmoqda. Ftalosiyaninlar makrosiklik konyugirlangan tizimi tufayli barqaror yarimo'tkazgichlik xossasiga ega bo'lgan istiqbolli organik materiallardir. Ularning energetik strukturasi (taqiqlangan zona kengligi 1.6-2.2eV) va yuqori zaryad harakatchanligi zamonaviy optoelektronikada p-tipdagi faol qatlam sifatida foydalanish imkonini beradi. Bugungi kunda ushbu birikmalar yuqori termik bardoshlilikligi sababli organik quyosh elementlari (OPV), gaz sensorlari va maydon tranzistorlarida (OFET) yarimo'tkazgich sifatida keng qo'llanilmoqda [3-4].

Ftalosianinlar kuchli kislotalar va ishqorlar bilan o'zaro ta'sir qilmaydi, shuningdek, spektrlarning infraqizil va ko'rinadigan qismida ahamiyatli optik yutilishga ega [5]. Hozirgi kunda Fayziyev J.B., Beknazarov X.S., Djalilov A.T., Tillayev A.T. kabi olimlar ftalosianin xosilalariga asoslangan murakkab molekulyar komplekslar sintezi va tadqiqoti, shuningdek, metall tutgan ftalosianin molekulasida tarkibidagi ligandlar bilan bog'lanadigan funksional guruhlarni kiritish orqali makrosikllar sonining ko'paytirish natijasida ftalosianin komplekslarining modifikatsiyasi bo'yicha juda ko'plab ilmiy tadqiqotlar olib bormoqdalar [6]. Temir (II) ftalosianin komplekslarini amaliyotda, ayniqsa yuqori haroratli elektrotexnologik jarayonlarda qo'llashda ularning termik barqarorligi hal qiluvchi omil hisoblanadi. Moddaning yuqori harorat ta'sirida o'z strukturaviy yaxlitligini va funksional faolligini saqlab qolishi uning foydalanish muddatini va samaradorligini belgilaydi. Shu sababli, sintez qilingan temir (II) ftalosianin namunalari termik xususiyatlarini o'rganish va ularning parchalanish mexanizmlarini tahlil qilish dolzarb ilmiy vazifa hisoblanadi.

Ushbu tadqiqot ishining maqsadi temir ftalosianin kompleksini sintez qilish va uning termik chidamliligini zamonaviy termogravimetrik analiz (TGA) usuli yordamida tadqiq etishdan iborat. Tadqiqot davomida olingan natijalar temir ftalosianin asosidagi yangi avlod materiallarini yaratish va ularni ekstremal sharoitlarda qo'llash imkoniyatlarini kengaytirishga xizmat qiladi. Shuningdek, ftalosianin komplekslariga asoslangan organik yarimo'tkazgichli materiallarning amaliy qo'llanilishi bo'yicha yetarlicha tadqiqotlar olib borilmaganligi bu boradi tadqiqot ishlarining dolzarbligini yanada oshiradi. Ftalosianin komplekslariga asoslangan materiallarning harorat va kimyoviy ta'sirlarga chidamliligi ularni gaz sensorlari [7] va yorug'lik chiqaradigan qurilmalarda [8] ishlatishga imkon beradi. Temir ftalosianin ko'pincha amaliy ishlanmalarda qo'llaniladi, chunki u ko'proq o'rganilgan kuchli sensibilizator va katalizatorlik xususiyatni namoyon qiladi [9]. Temir (II) ftalosianin asosan yoqilg'i elementlarida kislorodni qaytarish reaksiyasi uchun samarali elektrokatalizator sifatida qimmatbaho platinaning o'rini bosadi [10]. Shuningdek, u zaharli gazlarni aniqlovchi yuqori sezgir kimyoviy sensorlarda, organik yarimo'tkazgichli qurilmalarda va sanoatda termik barqaror ko'k-yashil pigment sifatida keng qo'llaniladi [11].

Shuningdek, ftalosianin birikmalarining elektron tuzilishi va yarimo'tkazgich xususiyatlarini o'rganish organik elektronkada muhim yo'nalishni ifodalaydi. Ularning noyob xususiyatlari, ayniqsa tandem quyosh elementlarida, qayta tiklanadigan energiya texnologiyalarida sezilarli yutuqlarga erishish imkoniyatini namoyish etadi. Mavjud muammolarni bartaraf etish va ftalosianinlarning amaliy qo'llanilishdagi istiqbollarini to'liq amalga oshirish uchun tadqiqotlarni davom ettirishning ahamiyati juda muhimdir.



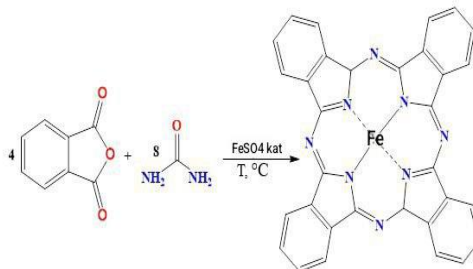
1-rasm. Metall atomining ftalodinitril makroalqalarining to'rtta molekulasidan tekis aromatik tetramerizatsiyasi.

Magnit atomlar metall ftalosianinlar sintezida kompleks hosil qiluvchi agentlar sifatida ishlatilishi mumkin. Natijada, hosil bo'lgan tuzilmalar qiziqarli magnit xususiyatlarga ega. Xususan, temir ftalosianin ning α -fazasining magnit xususiyatlarini zanjirlar orasidagi antiferromagnit o'zaro ta'sir bilan ferromagnit zanjir modeli doirasida ishlashini aytishimiz mumkin [12].

Tajribaviy qism.

Tarkibida temir saqlagan ftalosianin bo'yoq moddasining sintezi

Reaksiyada reagentlar miqdori 1:4:8 mol nisbat qilib olindi. Oldindan yoqib tayyorlab qo'yilgan qizdirish pechidagi harorat 250°C ga yetganda stakandagi reaksiyon aralashma pechga qo'yildi. Jarayonning oxirida, qo'shimcha tozalash, eritish va neytrallashtirish jarayonidan so'ng to'q ko'k rangli kristallar paydo bo'lib stakan tagiga cho'ka boshladi. Olingan cho'kma Byuxner voronkasida filtrlab, bir necha marotaba distillangan suv bilan yuvib olinadi. Yuvib olingan mahsulotni quritish pechida 50°C haroratda 12 soat qo'yib quritiladi. Tajriba bir necha marotaba qayta bajarildi va temir ftalosianin pigmentining yuqori unumda hosil bo'lishi uchun optimal sharoit aniqlandi. Quyida temir ftalosianin yarimo'tkazgich pigmentining xosil bo'lish reaksiyasining tahminiy reaksiya formulasi 2-rasm.



2-rasm. Temir ftalosianin pigmentining xosil bo'lish reaksiya tenglamasi.

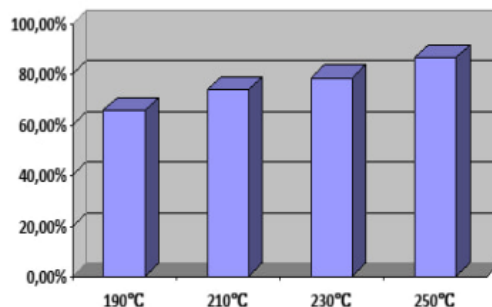
Ushbu sintez qilingan modda adabiyotlardagi ma'lumotlarga solishtirib va fizik-kimyoviy analizlarni amalga oshirib temir ftalosianin pigment modda ekanligi aniqlandi. Ftalosianin asosidagi metalokompleks pigmentlardagi π -konjugatsiyalangan zanjir ya'ni molekulada qo'sh bog' va sigma bog'lar navbatma-navbat joylashgan bo'lib, natijada π -elektronlar butun zanjir bo'ylab

erkinroq harakatlana oladi. Molekuladagi π -konyugirlangan bog'ning uzunligi tufayli ftalosianinlar ko'rinadigan va yaqin infraqizil sohalarida yorug'likni intensiv ravishda yutadi. Eritmadagi metall ftalosianin kompleksining elektron yutilish spektri orqali buni isbotlash mumkin. Natijada, bunday xossalар sabab bugungi kunda tadqiqotchilarda metall va metalsiz ftalosianin komplekslariga energiyani konvertatsiya qilish qurilmalarida fotosensibilizatorlar sifatida amaliy foydalanish jihatidan katta qiziqish uyg'otmoqda.

Tadqiqot natijalar va ularning muhokamasi.

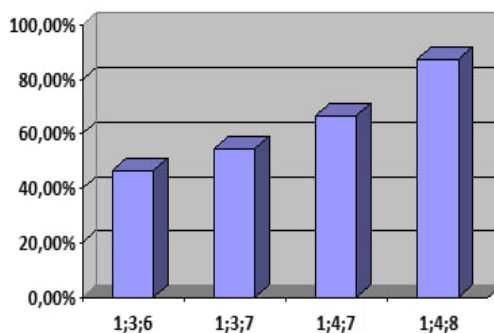
Pigment sinteziga harorat, boshlang'ich reagentlar mol nisbati va vaqt kabi paramtrlar ta'sirini o'rganish

Tadqiqotimiz davomida harorat o'zgarishining pigment unumiga ta'sirini tahlil qildik (3-rasm). Aniqlanishicha, harorat 190°C dan 250°C gacha ko'tarilganda, temir ftalosianin sintezi unumi ham unga bog'liq holda chiziqli ravishda ortdi. Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, haroratning har 20°C ga oshishi mahsulot hosil bo'lish unumini o'rtacha 6-7% ga yaxshilaydi. Sintez jarayoni uchun 250°C haroratni optimal deb belgilandi, chunki aynan shu nuqtada maksimal unumdorlikka erishildi. Haroratning bundan yuqori qiymatlarida pigmentning termik barqarorligi pasayishi ehtimolini inobatga olib, ushbu ko'rsatkichni yakuniy optimal sharoit sifatida qabul qilindi.



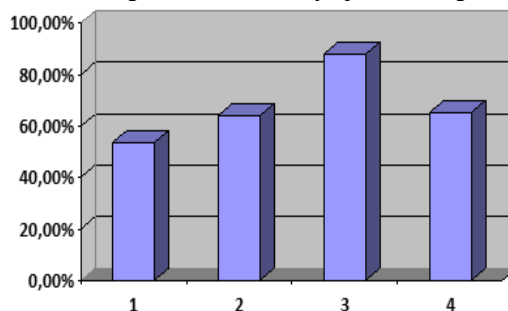
3-rasm. Temir ftalosianin pigmentining hosil bo'lish unumiga haroratning ta'siri.

Tajribalar davomida temir ftalosianin hosil bo'lish unumiga boshlang'ich moddalar mol nisbatining ta'siri o'rganildi (4-rasm).



4-rasm. Temir ftalosianin pigmentining hosil bo'lish unumiga dastlabki moddalar mol nisbatining ta'siri.

Boshlang'ich reagentlar mol nisbatining stexiometrik o'zgarishi temir ftalosianin sintezi unumdorligini deterministik ravishda oshirib, reaksiyon muvozanatni mahsulot hosil bo'lishi tomon siljitadi. Tajriba natijalari nisbatning 1:3:6 dan 1:4:8 gacha o'sishi mahsulot chiqishini 45% dan 90% gacha gradientli yuksalishini ko'rsatmoqda. Ushbu qonuniyat 1:4:8 nisbatini jarayonning kinetik jihatdan eng maqbul (optimal) nuqtasi sifatida xarakterlaydi, chunki mazkur parametrdagi reagentlarning konversiya darajasi va molekulararo effektiv to'qnashuvlar ehtimolligi maksimallashib, yuqori texnologik samaradorlikka erishiladi.

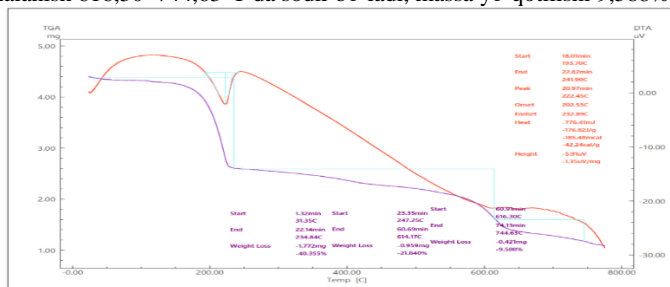


5-rasm. Temir ftalosianin pigmentining hosil bo'lish unumiga vaqtning (soatda) ta'siri.

Tadqiqot davomida pigmentning hosil bo'lish unumiga qizdirish davomiyligining ta'siri ham o'rganildi (5-rasm). Temir ftalosianin sintezida termik ishlov berish vaqti unumdorlikni belgilovchi asosiy kinetik omil hisoblanadi. Grafik ma'lumotlariga ko'ra, qizdirish davomiyligining 0,5 soatdan 3 soatgacha uzayishi mahsulot chiqishini 52% dan 88% gacha oshishini ta'minlaydi. Ushbu dinamika reaksiyon muhitda makrosiklik strukturaning to'liq shakllanishi va reagentlar konversiyasi uchun zaruriy vaqt bilan izohlanadi. Binobarin, 3 soatlik o'rganish vaqti jarayonning texnologik samaradorligini maksimallashtirish uchun eng maqbul (optimal) ko'rsatkichdir. Ammo qizdirish davomiyligi 4 soatga yetganda unum 65% gacha kamayishi kuzatildi, demak qizdirish davomiyligining ortishi pigment hosil bo'lish unumiga salbiy ta'sir qilishi ammo, pigmentning intinsivligining oshishiga esa ijobiy ta'sir qilishi aniqlandi.

Temir saqlovchi ftalosianin pigmentining termogravimetrik (TGA) va differentsial termal tahlili (DTA) ni o'rganish

Tahlillar shuni ko'rsatadiki, massa yo'qotilishi 31,35 va 234,84 °C oralig'idagi birinchi parchalanishda sodir bo'ladi, bu yerda massaning 40,355% yo'qoladi. Ikkinchi parchalanish 247,52–614,17 °C da sodir bo'ladi, massa yo'qotilishi 21,840% ni tashkil qiladi. Uchinchi parchalanish 616,30–744,63°C da sodir bo'ladi, massa yo'qotilishi 9,588% ni tashkil qiladi (6-rasm).



6-rasm. Temir saqlovchi ftalosianin pigmentining termogravimetrik (TGA) va differensial termal tahlili (DTA).

TGA egri chizig'ining birinchi bosqichida (31,35–234,84°C) kuzatilgan 40,355% miqdoridagi massa yo'qotilishi namunaning strukturaviy buzilishi bilan emas, balki kompleksning yuqori adsorbsion faolligi bilan izohlanadi. Ushbu harorat oralig'ida namunadagi fizik adsorbsiyalangan suv molekullari va sintez jarayonidan qolgan mikromolekulyar organik erituvchilarning to'liq desorbsiyasi sodir bo'ladi. 222,45°C dagi endotermik effekt ushbu jarayonning intensivligini tasdiqlaydi. Tadqiqotning ahamiyatli jihati shundaki, temir ftalosianin kompleksi 250°C haroratdan yuqori sharoitda ham o'zining asosiy ftalosianin halqasini saqlab qoladi. Ikkinchi bosqichda (247,52–614,17°C) massa kamayishi sekinlashib, 21,840% ni tashkil etishi markaziy temir atomi va ftalosianin halqasi o'rtasidagi koordinatsion bog'larning yuqori energetik barqarorligidan dalolat beradi. Yakuniy bosqichda (616,30–744,63°C) moddaning to'liq mineralizatsiyasi kuzatiladi. Temir ftalosianinning bunday keng harorat oralig'ida barqarorligini saqlab qolishi, uni yuqori haroratli elektrokataliz va agressiv muhitlarda qo'llaniladigan barqaror materiallar qatoriga kiritadi. Tadqiqot davomida olingan natijalar temir ftalosianin kompleksini nafaqat an'anaviy sohalarida, balki zamonaviy yuqori haroratli elektrokataliz, datchiklar texnologiyasi, fotovoltika va muqobil energetika tizimlarida barqaror hamda yuqori samaradorlikka ega innovatsion material sifatida keng qo'llashning muhim nazariy-amaliy jihatlarini belgilab beradi.

Xulosa. Ushbu tadqiqot doirasida temir ftalosianin kompleksining ko'p bosqichli sintez jarayoni muvaffaqiyatli amalga oshirilib, uning termik destruksiya kinetikasi hamda strukturaviy barqarorligi ilmiy tadqiqotlar yordamida chuqur tahlil qilindi. Tadqiqot natijasida pigment hosil bo'lish unumiga ta'sir etuvchi turli parametrlar reaksiyon harorat gradienti, boshlang'ich reagentlarning stexiometrik mol nisbati va reaksiya uchun sarflangan vaqtga bog'liqligi to'liq asoslab berildi. Xususan, tadqiqot ma'lumotlari shuni ko'rsatadiki, temir ftalosianin pigmentining hosil bo'lishi uchun eng maqbul (optimal) sharoit reagentlarning 1:4:8 mol nisbatida, 250°C izotermik haroratda va 3 soatlik davomiy qizdirish sharoitida unum yuqori bo'lishi namoyon bo'ldi. Termogravimetrik tahlil (TGA) va differensial termik analiz (DTA) natijalari birikmaning bosqichli parchalanish mexanizmini hamda makrosiklik yadroning yuqori haroratli barqarorligini ilmiy jihatdan isbotladi. Bunda markaziy metall atomi va ligandlar orasidagi o'ta mustahkam koordinatsion bog'lanishlar materialning ekstrimal termik ta'sirlar ostida ham o'zining fizik-kimyoviy va funksional xususiyatlarini saqlab qolishi mumkinligi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

- Jiang J., Rintoul L., Arnold D.P., Raman spectroscopic characteristics of phthalocyanine and phthalocyanine in sandwichtype (na)phthalocyanine and porphyrinato rare earth complexes. *Polyhedron*, 19 (2000) 1381–1394.
- A. Stendal, U. Beckers, S. Wilbrandt, O. Stenzel and C. V. Borczyskowski, The linear optical constants of thin phthalocyanine and fullerite films from the near-infrared up to the UV spectral regions: Estimation of electronic oscillator strength values. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29 (1996) 2589-2595.
- Diacon A, Rusen E, Boscornea C, Pandeale AM, Cincu C. New phthalocyanine-fullerene dyads sensitizers for solar cells. *UPB Sci Bull, Ser B*, 73(3) (2011) 87–98.
- Ragoussi M.-E., Malig J., Katsukis G., Butz B., Spiecker E., de la Torre G., Torres T., Guldi D. M. Linking photo- and redoxactive phthalocyanines covalently to graphene. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 6421-6425.
- Kumar C.V., Sfyri G., Raptis D., Stathatos E., Lianos P. Perovskite solar cell with low-cost Cu-phthalocyanine as hole transporting material. *RSC Adv.*, 5(5) (2015) 3786–3791. DOI: 10.1039/C4RA14321C
- Turaev Kh. Kh, Shukurov D Kh, Djalilov A.T, Karimov M.U, "New Review of Dye Sensitive Solar Cells," *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*, vol. 69, no. 9, pp. 265-271, 2021. Crossref, <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V69I9P232>.
- Shukurov D.Kh at all Synthesis of Zinc phthalocyanine pigment and its application to new generation solar cells. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*. 2023. <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V71I4P238>.
- Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S., Kazarin A., Suvorova O.N. Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices. *Macrocyclics*, 5(3) (2012) 191-202. doi: 10.6060/mhc2012.120990w
- Lozzi L., Santucci S., La Rosa S., Delley B., Picozzi S. Electronic structure of crystalline copper phthalocyanine. *J. Chem. Phys.*, 121(4) (2004) 1883-1889.
- Uchida S., Xue J., Rand B.P., Forrest S.R. Organic small-molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C60 active layer. *Appl. Phys. Lett.*, 84(21) (2004) 4218–4220. doi: 10.1063/1.1755833.
- Shukurov Dilmurod, Turaev, Khayit, Tojiyev, Panji, Karimov, Ma'sud Synthesis of Polyaniline Dye Pigment and Its Study in Dye-Sensitive Solar Cells *International International Journal of Engineering Trends and Technology* Volume 70 Issue 4, 236-244, April 2022. ISSN: 2231-5381 <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V70I4P220>.
- A.V.Ziminova., S.M.Ramsha., E.I.Terukovc., I.N.Trapeznikovac., V.V. Shamaninb and T.A.Yurrea." Correlation Dependences in Infrared Spectra of Metal Phthalocyanines" Table 2. Vibration frequencies (cm⁻¹) in IR spectra of CuPc. pp.1134.