



UDK:667.287.553

Sardorbek SODIQOV,

Toshkent kimyo texnologiya ilmiy-tadqiqot instituti tayanch doktoranti

E-mail: sardorbek.sodiqov.90@bk.ru

Hasan BEKNAZAROV,

Toshkent kimyo texnologiya ilmiy-tadqiqot instituti professori, k.f.d

Abdulahat DJALILOV,

O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi akademigi, kimyo fanlari doktori

Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy-tadqiqot instituti

Xayit TURAYEV,

Termiz davlat universiteti professori, kimyo fanlari doktori

Termiz davlat universiteti Noorganik kimyo kafedrasida katta o'qituvchisi, t.f.f.d., PhD. Shukurov D.X. taqrizi asosida

DIAMINLAR ASOSIDA YANGI FTALOSIANIN PIGMENTNING SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

Ushbu ishda ftalosianin asosida ftalimid va u yordamida 1,6 geksametilendiamin ishtirok etgan holda yangi organik pigment sintez qilindi. Sintez qilingan organik pigmentning markaziy atom sifatida metall kiritildi va bu jarayonda metall tuzlari reaksiyaga kirish xususiyatlari o'rganildi. Reaksiyaga kirishayotgan boshlang'ich moddalar mol nisbatlarining o'zgarishi bilan hosil qilingan pigment tarkibi va tuzilishi, xossalari, mahsulot unumiga bog'liqlik xususiyatlari tekshirildi. Termik analiz, IQ-spektroskopiya va kimyoviy tahlil usullariga asoslanib reaksiya tenglamalari va mexanizmi taklif qilindi.

Kalit so'zlar: Ftalosianin, ftalimid, geksametilendiamin, pigment, metall, sintez, ftal anhidrid, diamin, sulfat kislota, ammoniy nitrat, ko'k rangli organik bo'yoqlar.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF A NEW PHTHALOCYANINE PIGMENT BASED ON DIAMINES

Annotation

In this work, a new organic pigment was synthesized based on phthalocyanine with the participation of phthalimide and 1,6 hexamethylenediamine. Metal was introduced as the central atom of the synthesized organic pigment, and the reaction characteristics of metal salts were studied in this process. The composition and structure of the pigment formed by changing the mole ratio of the starting substances entering into the reaction, its properties, and the properties of the dependence on the product yield were checked. Reaction equations and mechanisms were proposed based on thermal analysis, IR spectroscopy and chemical analysis methods.

Key words: Phthalocyanine, phthalimide, hexamethylenediamine, pigment, metal, synthesis, phthalanhydride, diamine, sulfuric acid.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ФТАЛОЦИАНИНОВОГО ПИГМЕНТА НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ

Аннотация

В данной работе синтезирован новый органический пигмент на основе фталоцианина с участием фталимида и 1,6-гексаметилендиамина. В качестве центрального атома синтезированного органического пигмента вводили металл, при этом изучали реакционные характеристики солей металлов. Проверяли состав и структуру пигмента, образующегося при изменении мольного соотношения исходных веществ, вступающих в реакцию, его свойства, а также зависимость свойств от выхода продукта. На основе методов термического анализа, ИК-спектроскопии и химического анализа предложены уравнения и механизмы реакций.

Ключевые слова: Фталоцианин, фталимид, гексаметилендиамин, пигмент, металл, синтез, фтал ангидрид, диамин, серная кислота.

Kirish. Ftalosianinlar va ular bilan bog'liq birikmalar bo'yicha deyarli 100 yillik tadqiqotlar ushbu birikmalarning turli hosilalarining sintezi va fotofizik xususiyatlari bo'yicha ko'plab ma'lumotlarni keltirib chiqardi. Bugungi kunda yuzlab turli xil ftalosianinlar mavjud kimyoviy adabiyotlarda qayd etilgan. Ftalosianinlar kimyosi ularning materialshunoslikda, suyuq kristallarda, plyonkalarida, elektroxrom qurilmalarida, gaz datchiklarida, chiziqli bo'lmagan optik qurilmalarda, katalitik jarayonlarda va pigmentlar ishlab chiqarishda va boshqalarda qo'llanilishi tufayli qayta tiklanish davrini boshdan kechirmoqda. Bundan tashqari, ular muhim sanoat tovaridir - har yili minglab tonna ftalosianinlar ishlab chiqariladi.

Nafaqat mamlakatimiz va MDH mamlakatlarida organik pigmentlarga talab doimiy ravishda oshib bormoqda. Shuning uchun ftalosianin organik pigmentlarini olish usullari va ularning xususiyatlarini o'rganish dolzarbdur [1].

Hozirda muqobil energiya manbalaridan biri bo'lgan bo'yoqqa sezgir quyosh batareyalari uchun bo'yoq sifatida ishlatiladi. Ushbu maqsadga erishish uchun tarkibida kremniy bo'lgan ftalosianin pigmenti natriy geksafтор silikat, karbamid va ftal anhidrid asosida sintez qilindi va o'rganildi. Pigmentning optik yutilishi 5000 nm dan 320 nm gacha bo'lgan spektral to'lqin uzunliklarida v-1000 spektrofotometrda tahlil qilindi. Samaradorligi past bo'lishiga qaramay, ushbu tarkibdagi kremniy tutgan ftalosianin pigmenti yangi avlod bo'yoqqa sezgir quyosh elementlari uchun samarali yarimo'tkazgich pigmenti sifatida o'z kuchini ko'rsatdi [2].

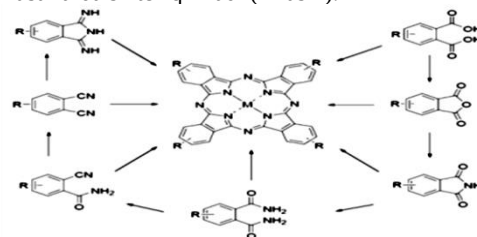
Bo'yoqqa sezgir quyosh elementlari uchun bo'yoq pigmenti sifatida ishlatiladigan yarimo'tkazgichli polimer bo'yoq pigmentini sintez qilish va fizik-kimyoviy jihatdan o'rganishdan iborat bo'lib, ular hozirgi vaqtda muqobil energiya manbalaridan biri sifatida uchinchi avlod quyosh elementlari hisoblanadi. Bu maqsadga erishish uchun polianilin kislotali muhitda anilin va ammoniy persulfat ishtirokida oksidlovchi polimerizatsiya usuli bilan sintez qilindi [3].

Hozirgi vaqtda bo'yoqlar eng qimmatli sintetik kimyoviy birikmalardan biridir. Bunday birikmalar barqaror rangga ega bo'lishi va tashqi ta'sirlarga chidamli bo'lishi kerak. Ular orasida ftalosianinlar turli guruhlar va metallarda saqlanadi va alohida o'rin tutadi. Mis ftalosianinning sanoat ekstraksiyasida qo'shilgan tereftal kislotaga bilan to'g'ridan-to'g'ri birikmasining sintezi keltirilgan. Murakkab sintez jarayonining optimal vaqti 2 soat, harorat esa 185°C deb belgilangan. Olingan birikma standart pigment talablariga muvofiqligi uchun sinovdan o'tkazildi. Tegishli pigmentning 11% ni o'z ichiga olgan emal ko'k sanoat emaliga to'g'ri keladi va uning porlashi, yopishqoqligi, quritish vaqti, elastikligi, yopishqoqligi, suvga va haroratga chidamliligi o'rganilgan. Olingan pigment turli sirtlarni bo'yash va plastmassalarni bo'yash uchun samarali bo'yoq sifatida ishlatilishi mumkin [4].

Rux (II) tetra-b-[4-(2-stiril-benzimidazol-1-il)] ftalosianin (ZnTSBPc) turli spektroskopik va elektrokimyoviy usullardan foydalangan holda strukturani yoritib berdi. ZnTSBPc pigmenti magnetit rudasi zarrachasiga (Fe_3O_4) biriktiriladi va bu kompozit shishasimon uglerod elektrodida (GCE) immobilizatsiya qilinadi va siklik voltampermetriya (CV) yordamida tiosianat (SCN^-) ni elektrokimyoviy aniqlash uchun ishlatiladi. Natijalar shuni ko'rsatdiki, ZnTSBPc- Fe_3O_4 kompozitsiyasi ZnTSBPc tomonidan boshqariladigan GCE bilan solishtirganda yuqori katalitik ko'rsatkichlarga ega. Bundan tashqari, ishlab chiqarilgan sensor mavjud bo'lgan molekular mavjudligida tiosianat uchun yaxshi barqarorlik va yuqori selektivlikni namoyish etdi. Ishlab chiqilgan ZnTSBPc- Fe_3O_4 sensori qoniqli natijalarni bergan biologik namunalarda SCN^- ni aniqlash uchun baholandi [5].

Ushbu tadqiqotda (1R,2R)-1,2-difenil-1,2-etandiol birliklaridan olingan yangi Rux (II) ftalosianin birikmalarining sintezini tasvirlab berildi. Ftalonitril prekursorlari 3 va 4 4,5-dikloroftalonitrilning (1R,2R)-1,2-difenil-1,2-etandiol bilan reaksiyasi natijasida sintez qilingan. Rux (II) ftalosianin va rux (II) ftalosianin polimeri ni rux (II) ftalosianin polimerining tegishli ftalonitril hosilasini siklotetramerizatsiya qilish yo'li bilan sintezi azotli atmosferada xinolin bo'lgan Schlenk trubkasida $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ishtirokida amalga oshirildi. Rux (II) ftalosianin turli organik erituvchilarda yaxshi eruvchanligini ko'rsatdi. Ftalosianinlarning to'planish harakati turli xil erituvchilarda turli konsentratsiyalarda o'rganildi. Ikkala ftalosianin ham $10 \cdot 10^{-6}$ va $1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ konsentratsiyasida agregatlanmagan shaklda mavjudligi aniqlandi [6].

Ftalosianinlarni sintez qilishning ko'plab usullari mavjud. Asosan, tereftalnitril, tereftalimid, ftal anhidridi va 1,3-diiminoizindolin [7] hosilalaridan turli usullarda sintez qilinadi (1-rasm).

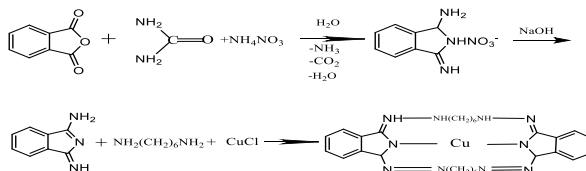


1-Rasm. Ftalosianinni sintez qilish usullari

Gibrid organik-noorganik, fotokatalitik nanokompozit qoplamalar 1,2,4-triazol asosidagi Cu(II) va Zn(II) ftalosianinlar modifikatsiyalangan TiO_2 nanozarralar zol-gel jarayoni bilan ishlab chiqilgan. Hibrid polimer tarmog'i uchun tetraetil ortosilikat, 3-(glitsidiloksipropil) trietoksilan va trietoksimetilsilan ishlatilgan. Zol-gel usuli bilan tayyorlangan ftalosianinlar o'zgartirilgan TiO_2 nanopartikullari olingan hibrid polimer tarmog'iga 10%, 25% va 50% gacha qo'shildi va shisha substratlar olingan qoplama eritmalarini purkash usuli bilan qopladi [8].

Tajribaviy qism: Qaytar sovtgich va avtomatik aralashtirgich o'rnatilgan uch og'izli kolbaga 14,8 gr ftal anhidrid qo'shildi va 24 gr karbamid qo'shib 120-145°C haroratda 6 daqiqa qizdirildi. Reaksiyon arashma bir xil suyuq massaga aylangandan so'ng, 8 gr ammoniy nitrat qo'shildi va 165-180°C haroratgacha oshirildi. 10-12 daqiqada reaksiyon aralashma oq ko'piksimon massaga aylangandan keyin 5% natriy gidroksidda yuvib olindi va 10,8 g 1,6-geksametilendiamin qo'shildi va reaksiyon aralashma 200°C haroratgacha qizdirib turilib katalizator va mis (I) xlorid qo'shiladi natijada, 15-20 daqiqa vaqtdan so'ng bir jinsli to'q kok rangli suyuq massa hosil bo'ldi. So'ngra hosil bo'lgan massa 1-1,5 soat 95-100°C haroratda qizdirilib intensiv aralashtirish davom ettirildi, reaksiya so'ngida ko'k rangli g'ovaksimon modda hosil bo'ladi. (2-rasm).

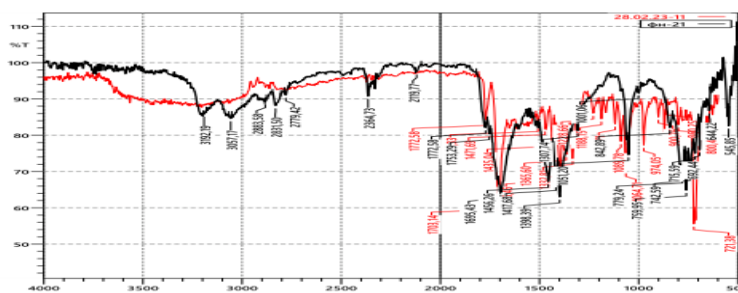
Hosil bo'lgan massa xona haroratiga qadar sovitiladi va chinni hovonchada maydalanadi, unga 50 ml (90%) li sulfat kislotaga erituvchi sifatida qo'shiladi. Bu jarayonda ko'k rangli g'ovaksimon massa eriydi. Erish jarayonida eritma qizishni boshlaydi, shuning uchun erigan mahsulotga distillangan suv qo'shib aralashtiriladi. Bunda reaksiyaga kirishmay qolgan boshlang'ich mahsulotlar hamda oraliq mahsulotlar erib chiqadi. Eritmani neytrallashtirish uchun distillangan suvda yuvildi. Neytrallangan eritmani byuxner voronkasida filtrlab, olingan mahsulot pechda 80°C haroratda quritiladi. Olingan mahsulot 31.2 g ni tashkil qildi.



2-rasm. 1,6 Geksametilendiamin ishtirokida sintez qilingan ftalosianinli pigment reaksiya tenglamasi.

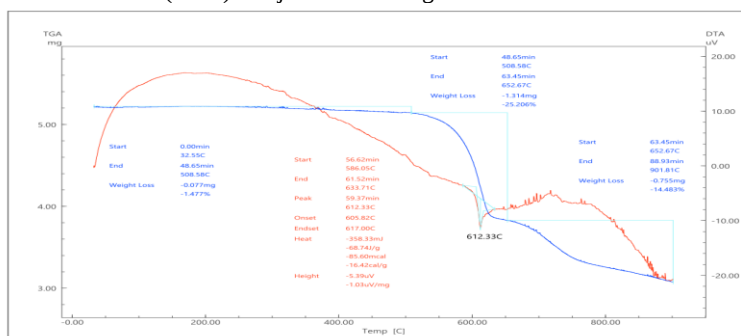
Olingan natijalar tahlili.

1,6 Geksametilendiamin ishtirokida sintez qilingan yangi ftalosianin pigmentining IQ spektrolari importdagi mavjud ftalosianinli pigment bilan taqqoslab o'rganib chiqildi va quyidagicha tahlil qilindi (3-rasm).



3-rasm. Geksametilendiamin ishtirokida sintez qilingan yangi turdagi ftalosianin pigmentini import qilgan pigmentlar bilan taqqoslash.

Analizlari tahlilidan kelib chiqib (bu yerda qizil rangda sintez qilingan yangi turdagi ftalosianin pigmenti va bizda mavjud importdagi ftalosianin pigmenti qora rangda keltirilgan) 1705 cm^{-1} sohada ($\text{C}=\text{N}$) cho'zuvchi tebranish bog'lari, 1471 cm^{-1} sohada ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$) guruhining (CH) bog'lari mavjudligi, 1703 cm^{-1} sohada ($\text{C}=\text{C}$) deformatsiyasining tebranishli bog'lar bo'lishi, 1089 cm^{-1} sohada ($\text{C}-\text{N}$) guruhining mavjudligi, 1083 cm^{-1} sohada ($\text{C}-\text{O}$) guruh mavjudligi, 974 cm^{-1} sohada ($\text{C}-\text{C}$ yopiq) benzol halqa mavjudligi, 721 cm^{-1} sohada ($-\text{NH}-$) mavjud bo'lishi o'rganildi.



4-rasm. Sintez qilingan geksametilendiamin tutgan ftalosianinli pigmentning termik analizi.

Birikmaning termik xususiyatlarini o'rganish uchun termogravimetrik analizi bajarilgan. SHIMADZU DTG-60 termik analiz qurilmasida 20-600°C haroratlar oralig'ida bir vaqtning o'zida TGA va DTA analizlari bajarilgan (4-rasm).

4-rasmda keltirilgan quruq massada sintez qilingan yangi tarkibli organik pigment uchun maksimal 800°C harorat tanlab olinib, pigmentning tahlil natijalari keltirilgan termogravimetrik derivatogrammasi (TG) va differensial termogravimetrik analizga qarab o'rganib chiqildi. 605,82 va 617°C haroratlarda ikkita ekzotermik va 612,82°C haroratda bitta endotermik effekt kuzatildi. Yangi pigmenti 700°C haroratga chidamli aluminiydan tayyorlangan og'zi ochiq tigelda 5,213 mg miqdordagi pigment olinib, 20°C haroratdan boshlab asta-sekin harorat ko'tarilib borildi.

Olingan derivatogrammaning endotermik egri chizig'i asosan 3 ta intensiv parchalanadigan temperatura oralig'ida amalga oshdi. 1-parchalanadigan oraliq 32,55°C dan boshlanib 508,58°C temperaturagacha 48,65 minut davom etdi va massa yo'qolish 0,077 mg 1,477 % ni tashkil etdi. 2-parchalanadigan oraliq esa 508,58°C dan boshlanib 652,67°C temperaturagacha 63,45 minut davomida massa yo'qolishi 1,314 mg 25,206% ni tashkil etdi. 3-parchalanadigan oraliq esa 652,67°C dan boshlanib 901,81°C temperaturagacha 88,93 minut davomida massa yo'qolishi 0,755 mg 14,483 % ni tashkil etdi.

Demak, massa 100°C gacha namlikning yo'qotilishi evaziga 1,477% gacha kamayadi. Keyingi massa yo'qotilishi 508,58°C dan boshlanadi, bunda ehtimol suv bilan bog'langan kislotalni ajratib parchalanishi kuzatiladi. 652,67°C dan yuqorida modda suyuqlanadi va 670°C dan yuqorida moddaning asosiy strukturasida parchalanish sodir bo'ladi.

Xulosa. Sintez qilingan geksametiendiamin tutgan ftalosianin pigmenti xossalari termik tahlil natijalariga ko'ra olingan pigment tarkibida amino birikmalari bo'lganligi sababli, yuqori haroratga barqaror pigment ekanligi ko'rsatildi. Azot va uglerod saqlovchi birikmalar yangicha tarkibli ftalotsianin strukturasini yaratishga ijobiy ta'sir ko'rsatishi bilan izohlanadi.

Natijada, geksametiendiaminli polimer bo'yoq pigmenti o'rganib chiqilgan xususiyatlarini hisobga olib bo'yoq sintetik ko'k rang uchun bo'yoq sifatida foydalanishga tavsiya etildi.

ADABIYOTLAR

1. Соди́ков С.Х., Бекназаров Х.С., Джа́лилов А.Т. Синтез и термический анализ фталоцианинового пигмента черного цвета на основе парафенилдиамин // *Universum: технические науки : электрон. научн. журн.* 2022. 12(105). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14656> doi - 10.32743/UniTech.2022.105.12.14656.
2. 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*, vol. 69, no. 9, pp. 265-271, 2021. Crossref, <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V69I9P232>.
3. Shukurov Dilmurod, Turaev Khayit, Tojiyev Panji, Karimov Ma'sud, "Synthesis of Polyaniline Dye Pigment and Its Study in Dye-Sensitive Solar Cells," *International Journal of Engineering Trends and Technology*, vol. 70, no. 4, pp. 236-244, 2022. Crossref, <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V70I4P220>.
4. Nabiev Dilmurod, Turaev Khayit, "Study of Synthesis and Pigment Characteristics of the Composition of Copper Phthalocyanine with Terephthalic Acid," *International Journal of Engineering Trends and Technology*, vol. 70, no. 8, pp. 1-9, 2022. Crossref, <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V70I8P201>.

5. Manjunatha Nemakal, Shantharaja, Giddaerappa, Manjunatha Palanna, Lokesh Koodlur Sannegowda, Sharath Kumar P., /Zinc phthalocyanine anchored magnetite particles: Efficient platform for sensing of thiocyanate,/Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 895,2021,115385, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115385>.
6. Yaşar Gök, Halil Zeki Gök,/ Synthesis, characterization and spectral properties of novel zinc phthalocyanines derived from C2 symmetric diol, Journal of Molecular Structure,Volume 1067, 2014, Pages 169-176, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.03.037>.
7. Linstead R.P. 214. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile / Linstead R.P., Lowe A.R. // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1934. – P.1022-1027.,
8. Ader Tekintas, Ömer Kesmez, Olcay Bekircan, Ece Tugba Saka,/ Preparation, characterization and photocatalytic activity of novel 1,2,4-triazole based Cu(II) and Zn(II) phthalocyanines modified TiO₂ nanoparticles,/ Journal of Molecular Structure, Volume 1248, 2022, 131405, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131405>.