

MIS VA MARGANES IONLARI ASOSIDA OLINGAN BIMETALL FTALOSIYANIN KOMPLEKSINI TERMOGRAVIMETRIK HAMDA DIFFERENSIAL TERMOGRAVIMETRIK XOSSALARINI O'RGANISH

Nazarov N.I.

Buxoro davlat tibbiyot instituti akademik litseyi

Fayziyev J. B.

Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti

Nazarov S.I.

Buxoro davlat universiteti

Mirzoyeva G.A.

Buxoro muhandislik texnologiya instituti akademik litseyi

Gmail: nurullo.nazarov.85@list.ru

Annotatsiya. Ushbu ilmiy tadqiqot ishida mis va marganes ionlari asosida bimetall ftalosiyanin kompleksi sintez qilindi. Olingan namunaning termik barqarorlik xossalari termogravimetrik (TGA) va differensial termogravimetrik (DTA) tahlillar yordamida o'rganildi. Termogravimetrik (TGA) tahlil natijalariga ko'ra, sintez qilingan bimetall ftalosiyaninning harorat ta'sirida bosqichma-bosqich parchalanish jarayonlari va massa yo'qotish holatlari aniqlandi. Differensial termogravimetrik (DTA) tahlil natijalari olingan kompleks tarkibida ekzotermik va endotermik jarayonlarining mavjudligini ko'rsatdi. Olingan tahlil natijalari sintez qilingan bimetall ftalosiyanin kompleksining yuqori termik barqaror holatga ega ekanligini tasdiqlaydi.

Kalit so'zlar: Ftalotsianin, mis xlorid, marganes xlorid, karbamid, organik bo'yoqlar, katalizator, termik barqarorlik, TGA, DTA

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ФТАЛОЦИАНИНОВОГО КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ИОНОВ МЕДИ И МАРГАНЦА

Назаров Н.И.

Бухарский государственный университет

Файзиев Ж.Б.

Ташкентский химико-технологический научно-исследовательский институт

Назаров С.И.

Бухарский государственный университет

Мирзоева Г.А.

Академический лицей при Бухарском инженерно-технологическом

институте

Gmail: nurullo.nazarov.85@list.ru

Аннотация. В данной научной работе был синтезирован биметаллический фталоцианиновый комплекс на основе ионов меди и марганца. Термические свойства устойчивости полученного образца были изучены методом термогравиметрического анализа (TGA) и дифференциального термогравиметрического анализа (DTA). Согласно результатам TGA-анализа, для синтезированного биметаллического фталоцианина были выявлены поэтапные процессы разложения и потери массы под воздействием температуры. Результаты DTA-анализа показали наличие в комплексе как экзотермических, так и эндотермических процессов. Полученные данные подтверждают, что синтезированный биметаллический фталоцианиновый комплекс обладает высокой термической стабильностью

Ключевые слова: фталоцианин, хлорид меди, хлорид марганца, карбамид, органические красители, катализатор, термическая стабильность, TGA, DTA.

INVESTIGATION OF THERMOGRAVIMETRIC AND DIFFERENTIAL THERMOGRAVIMETRIC PROPERTIES OF A BIMETALLIC PHTHALOCYANINE COMPLEX BASED ON COPPER AND MANGANESE IONS

Nazarov N.I.

Bukhara State University

Fayziev J.B.

Tashkent Chemical-Technological Research Institute,

Nazarov S.I.

Bukhara State University

Mirzoyeva G.A.

Academic Lyceum of the Bukhara Engineering and Technology Institute

Gmail: nurullo.nazarov.85@list.ru

Annotation. In this scientific study, a bimetallic phthalocyanine complex based on copper and manganese ions was synthesized. The thermal stability properties of the obtained sample were investigated using thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetric analysis (DTA). According to the TGA results, the synthesized bimetallic phthalocyanine exhibited stepwise

decomposition processes and mass loss under the influence of temperature. The DTA analysis results revealed the presence of both exothermic and endothermic processes in the complex. The obtained findings confirm that the synthesized bimetallic phthalocyanine complex possesses high thermal stability.

Keywords: *phthalocyanine, copper chloride, manganese chloride, urea, organic dyes, catalyst, thermal stability, TGA, DTA.*

Kirish

Ftalosianinlar (Pc) sanoatning ko'p tarmoqlarida keng qo'llaniladigan, barqaror, elektron hamda optik xossalarga ega bo'lgan makrosiklik aromatik birikmalar hisoblanadi. Ularning molekulyar tuzilishi 18 π -elektronli kon'yugirlangan tizimga ega bo'lib, ba'zi metall ionlari bilan kompleks birikmalar hosil qiladi. Bu birikmalar modifikatsiyalanganda turli fizik-kimyoviy xossalarni namoyon qiladi. Hozirgi kunda ftalosianinlar asosida olingan metallokomplekslari pigmentlar, katalizatorlar, yarim o'tkazgichlar, gaz sensorlari hamda tibbiyotda fotodinamik terapiya vositalari sifatida qo'llanilmoqda. Ftalosianinlar ichida mis va marganes ionlari asosida hosil qilingan ftalosianin komplekslari alohida ahamiyat kasb etadi. So'nggi yillarda olib boriladigan ilmiy tadqiqotlar shuni ko'rsatmoqdaki, mis va marganes ionlari saqlagan modifikatsiyalangan ftalosianinlar pigmentlar, gaz molekulalarini aniqlash, ekologik muammolarni hal etish, quyosh batareyalari samaradorligini oshirish va elektrokatalitik jarayonlarda istiqbolli material sifatida qo'llanishi mumkin. Shuning uchun bu moddalarning sintezi, strukturaviy tuzilishi, termik barqarorligi va elektron xossalarini keng tadqiq etish dolzarb muammolardan biri hisoblanadi.

Adabiyotlar tahlili. Ftalosianinlarning kimyoviy xususiyatlari-ftalosianinlar va ularning metall komplekslari juda kimyoviy va termal jihatdan barqaror turlar hisoblanadi. Ular kislotalar va asoslarga chidamli bo'lib, yuqori haroratlarda ham barqaror bo'lib qoladi va sublimatsiya orqali tozalanadi. Masalan, mis saqlagan ftalosianin komplekslari 580 °C atrofida parchalanmasdan sublimatsiyalanadi [1]. Co va Ni ftalosianin komplekslari 750 °C gacha buzilmaydi, ammo taxminan 800 °C da metall va azot gazini ajratib karbon qoldiqlari hosil bo'lishi kuzatiladi [2].

Ftalosianin asosidagi kompleks birikmalarning termik tahlilidagi DTA egri chiziqlarida kuzatilgan endo- va ekzotermik effektlar aniqlanib, ularning tabiati

ligandlarning dissotsiatsiyasi va halqalarning qayta tuzilishi bilan bog'liqdir. Bundan ko'rinadiki, bimetall saqlagan ftalosianinlar monometall ftalosianinlarga qaraganda yuqoriroq termik barqarorlik xususiyatini nayon qiladi, bu holat esa ularning molekuladagi metall-metall ta'sirlari natijasida yuzaga keladi[3]. Ftalosianin pigmentlaridan foydalanayotgan turli sanoat tarmoqlari asosiy molekulalar tuzilishini o'zgartirish zarur deb hisobladilar. Ular hosil bo'lgan zarralar tarkibidagi turli funksional guruhlarni ftalosianin tuzilmasi yoki uning yuzasiga qo'shish imkoniyatlarini o'rganib chiqdilar [4].

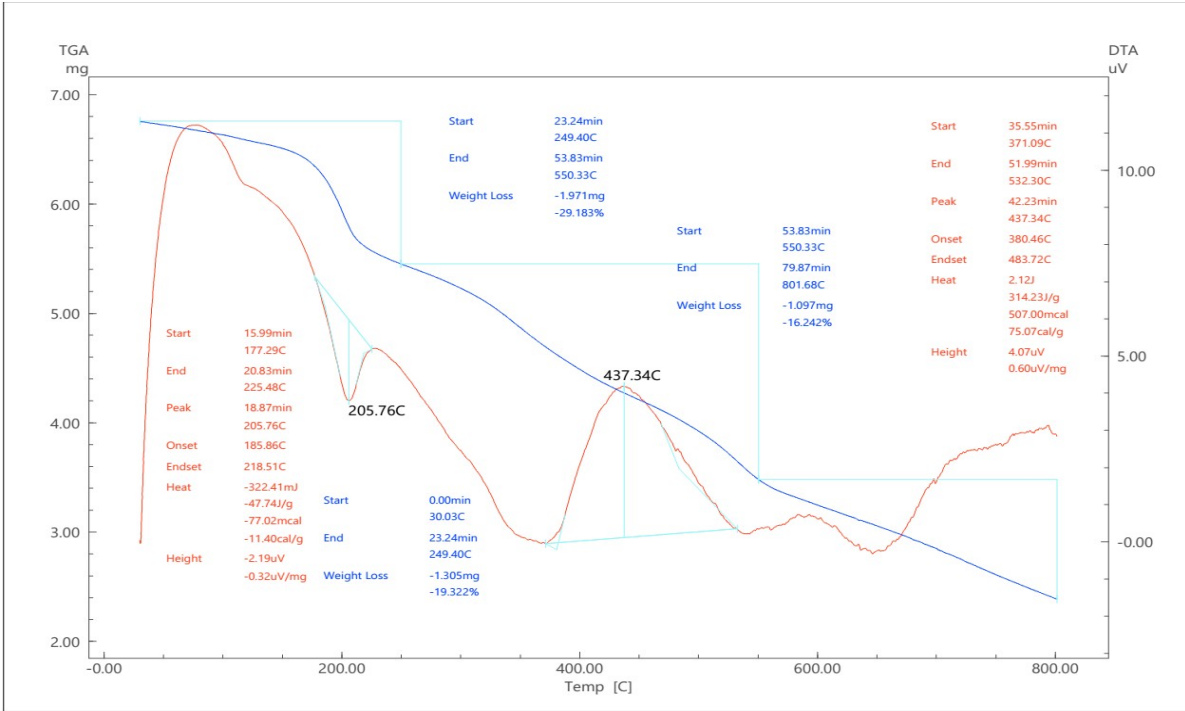
Mis ftalosianinni modifikatsiyalash orqali suvda eriydigan pigmentning termogravimetrik analiz (TGA) va differensial termik analiz (DTA) tahlillari o'tkazildi. Olingan birikmaning termogravimetrik va differensial termik tahlili (DTA) atroflicha o'rganilib, pigmentning termobarqarorligi aniqlandi[5].

CuPc molekulasiga sulfo guruh kiritilishi natijasida suvda eruvchan bo'yoqlar olinadi. Sulfolangan ftalosianin asosida olingan pigmentning termik tahlili amalga oshirilganda, termogravimetrik egri chizig'i shuni ko'rsatadiki, TGA egri chizig'ida asosan uchta intensiv parchalanish holati kuzatilib, namuna massasining yo'qotish bosqichlarida kuzatiladigan harorat intervalida kechishi aniqlandi[6].

Tadqiqot metodologiyasi. Mis va marganes ioni asosida olingan ftalosianin kompleksining sintezini amalga oshirish 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.

Tahlillar va natijalar. Tarkibiba mis va marganes ioni saqlagan ftalosianin kompleksining termogravimetrik tahlil (TGA) yordamida termik parchalanish bosqichlari amalga oshirildi. Termogravimetrik tahlilda keltirilgan

ma'lumotlar mis–marganes ioni saqlagan ftalosianin kompleks birikmasining termik barqarorligi va uning bosqichma-bosqich parchalanish jarayonlarini aniqlashga imkon beradi. Olingan tahlil natijalari 1-rasmda keltirilgan. Quyida keltirilgan TGA chizig'ida uchta asosiy intensiv parchalanish bosqichi amalga oshdi.



1-rasm. Mis va marganes ioni asosida olingan ftalosianin kompleksining derivatogrammasi

1-parchalanish bosqichi $30,03^{\circ}\text{C}$ – $249,40^{\circ}\text{C}$ lar oralig'ida sodir bo'lib, bunda namuna massasining kamayishi $1,305\text{ mg}$ $19,32\%$ ni tashkil etadi. Bu jarayonda namuna tarkibidagi adsorbsiyalangan suvning bug'lanishi, kristallizatsion holatda bo'lgan suvning ajralishi, ftalosianin sintez jarayonini amalga oshirishda to'liq reaksiyaga kirishmagan boshlang'ch kichik molekulyar massali moddalarni (masalan, ftalanhidrid, karbamid) parchalanishi holatiga bog'liq bo'lishi mumkin.

2-parchalanish bosqichi $249,40^{\circ}\text{C}$ - $550,33^{\circ}\text{C}$ lar oralig'ida sodir bo'lib, bunda namuna massasining kamayishi $1,971\text{ mg}$ $29,183\%$ ni tashkil etadi. Bu jarayon analiz uchun olingan namuna massasining asosiy parchalanish bosqichi hisoblanadi. Bu bosqichda ftalosianin aromatik halqasidagi C–N va C=C bog'larining uzilishi natijasida organik komponentlar termik parchalanishga uchraydi. Shu bilan birga bu bosqichda metall–ligand (Cu–N, Mn–N) bog'lari ham parchalana boshlaydi, murakkab tuzilishli ftalosianin tuzilmasida izchil buzilish sodir bo'lib, ajralib chiqayotgan moddalar tarkibini uglerod oksidlari va azot tashkil etadi.

3-parchalanish bosqichi $550,33$ - $801,68^{\circ}\text{C}$ lar oralig'ida sodir bo'lib, bunda namuna massasining kamayishi $1,097\text{ mg}$ $16,24\%$ ni tashkil etdi. Bu bosqichda parchalanmay qolgan organik fragmentlar va uglerodli qoldiqlar to'liq parchalanadi. Parchalanish jarayonining oxirgi mahsuloti sifatida mis va marganes oksidlari qoldiqlar sifatida qoladi. Bu esa $801,68^{\circ}\text{C}$ dan keyin namuma massasida o'zagarish kuzatilmaganligi TGA egri chizig'ining oxirida massaning barqaror holatda bo'lishi, termik barqaror qoldiqlarning hosil bo'lganini ko'rsatadi.

1-jadval

Termogravimetriya (TGA) egri chizig'ining tahlili

Harorat $^{\circ}\text{C}$	Vaqt (minut)	Yo'qotilgan og'irlik (mg)	Yo'qotilgan og'irlik (%)
30,03 –249,40	23,24	1,305	19,32
249,40 - 550,33	53,83	1,971	29,183
550,33-801,68	79,87	1,097	16,24

2-jadval

**Mis ba marganes ioni asosida olingan ftalosianin kompleksi
namunasining vazn yo‘qotishiga haroratning ta’siri**

№	dw	1/T	dw/dt	mg	Minut	T ⁰ +K
1	6.63	0.0026	0.015	0,12	8.13	373
2	5.94	0.0021	0.044	0.81	18.3	473
3	5.23	0.0017	0.054	1.52	28.4	573
4	4.48	0.0014	0.059	2.27	38.5	673
5	3.92	0.0012	0.058	2.83	48.7	773
6	3.24	0.0011	0.059	3.51	58.9	873
7	2.85	0.00103	0.056	3.9	69.3	973
8	2.39	0.00093	0.055	4.39	79.7	1073

DTA (Differensial termik analiz) usuli yordamida bimetal saqlagan mis–marganesli ftalosianin namunasining yuqori haroratdagi termik parchalanish holatlari o‘rganildi. Olingan hahlil natijalari 437,34 °C- 532,30 °C gacha bo‘lgan haroratlar oralig‘larida kuchli ekzotermik jarayon sodir bo‘lganligini ko‘rsatdi. Parchalanish reaksiyasining maksimal harorati 532,30 °C da sodir bo‘lib, jarayon bu haroratda namunada eng katta issiqlik ajralishi bilan sodir bo‘lgan.

O‘tkazilgan analiz natijasida umumiy issiqlik miqdori olingan namuna massasiga nisbatan 314,23 J/g ni tashkil etdi. Bu qiymat namunada kechadigan termik reaksiyaning intensiv va ekzotermik ekanligidan dalolat beradi. Kuzatilgan ekzotermik hodisaning yuqori qiymatga ega bo‘lishi organik modda tuzilishining degradatsiyasi, ya’ni ftalosianin halqasining struktura jihatidan parchalanishi, shuningdek, metall–ligand bog‘larining uzilishi natijasida yuzaga kelganligini ko‘rsatadi.

DTA egri chizig‘ida qayd etilgan signal intensivligi (4.07 μ V va 0,60 μ V/mg) bu jarayonda energiyaning sezilarli darajada o‘zgarishi bilan sodir bo‘lganligini tasdiqlaydi. Ekzotermik cho‘qqining yuqori qiymatga ega bo‘lishi shuni ko‘rsatadiki, sintez qilingan bimetall ftalosianinning tuzilishi ma’lum haroratgacha termobarqaror bo‘lib, 530 °C dan keyin unda parchalanish holati kuzatiladi.

Bu bosqichning parchalanish haroratining oralig‘i 430–530 °C larda sodir bo‘lishi klassik ftalosianinlar uchun odatda kuzatiladigan termik parchalanish haroratlariga mos keladi. Bundan ko‘rinadiki, sintez qilingan bimetall

kompleksning ichki tuzilmasi yuqori darajada konyugatsiyalashgan bo'lib, u termik ta'sirlarga nisbatan kuchli barqaror holatda ekanligidan dalolat beradi.

DTA egri chizig'ida kuzatilgan endotermik cho'qqi 205,76 °C haroratda hosil bo'lgan. Bu cho'qqi reaksiyaning issiqlik yutilishi bilan sodir bo'layotganligini bildiradi va bu holat quyidagi jarayonlar bilan bog'liq bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi. Bunda bimetall ftalosianinlarni sintez qilish jarayonida reaksiya natijasida hosil bo'lgan suv molekulalari struktura ichida ko'p hollarda bog'lanib qoladi. Ularning bug'lanish harorati 150–220 °C oralig'ida amalga oshadi.

437,34 °C haroratda hosil bo'lgan ekzotermik cho'qqi issiqlik ajralishi bilan sodir bo'lib, reaksiyaning ekzotermikligini bildiradi. Bu jarayonda konyugatsiyalashgan π -elektron tizimga ega bo'gan ftalosianin halqasi energetik barqaror holatini yo'qotib, parchala boshlashi hamda metall–azot koordinatsion bog'larining uzilishi natijasida energiya ajraladi. Bu esa bimetal saqlagan ftalosianin molekulasida fazoviy o'zgarishlar sodir bo'lganligini, ya'ni halqa deformatsiyasi yoki atomlararo turli kuchlar ta'sirida bog'larning uzilganligidan dalolat beradi.

600 °C da ligandlararo kuchsiz bog'larning uzilishi natijasida endotermik jarayon sodir bo'lgan hamda 650 °C da bimetal ftalosianin molekulasida fazoviy o'zgarishlar sodir bo'lib, izoindol halqalarining deformatsiyasi atomlararo turli kuchlar ta'sirida ekzotermik jarayon yuzaga kelgan. Bu holatda bimetal saqlagan ftalosianin kompleksining fragmentlarida parchalanish va oksidlanish halatlari yuzaga keladi. Bundan keyingi haroratlarda hech qanday o'zgarish kuzatilmadi. Bu esa olingan bimetal saqlagan ftalosianinni termik barqaror holatda bo'la olishini tasdiqlaydi.

Xulosa. Tarkibida mis va marganes ioni saqlagan ftalosianin kompleksining termogravimetrik (TGA) va differensial termik (DTA) tahlillari, sintez qilingan ftalosianin kompleksining termik barqaror holatda bo'lishidan dalolat beradi. Termogravimetrik (TGA) analiz namunaning 550 °C gacha termik barqaror holatda bolishini ko'rsatdi. Differensial termik (DTA) tahlillari asosida olingan namunada 205,76 °C haroratda endotermik jarayon kuzatilib, bunda struktura ichida bog'lanib qolgan reaksiya natijasida hosil bo'lgan suv molekulalarini buglanishi, 437,34 °C haroratda ekzotermik jarayonda esa konyugatsiyalashgan π -elektron tizimga ega bo'gan ftalosianin halqasi energetik barqaror holatini yo'qotib parchalanishi aniqlandi. Bundan ko'rinadiki TGA va DTA olingan tahlil natijalari mis va marganes ioni saqlagan ftalosianin kompleksining yuqori haroratlarda barqaror holatda bo'lishi, ulardan pigment sifatida qo'llanish imkoniyatlari keng ekanligini tasdiqlaydi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Rezaee E. et al. Phthalocyanine in perovskite solar cells: A review //Materials Chemistry Frontiers. – 2023. – Т. 7. – №. 9. – S. 1704-1736.
2. Pham T. C. et al. Recent strategies to develop innovative photosensitizers for enhanced photodynamic therapy //Chemical reviews. – 2021. – Т. 121. – №. 21. – S. 13454-13619.
3. Bilgin A., Koca A., Gürek A.G., Bekaroğlu Ö. A novel polymeric phthalocyanine: synthesis, characterization and thermal analysis // *Polyhedron*. – 2009. – Vol. 28. – P. 1347–1353.
4. Файзиев.Ж.Б, Джалилов.А.Т, Тиллаев. А.Т. Таркибида металл тутган янги фталоцианин пигментини тадқиқ қилиш.2019.
5. Мирзаева Ф.,Дж, Тураев Х. Х, Умбаров И.А, Файзиев Ж. Б. Мис фталоцианинини модификациялаш ҳамда уларнинг иқ спектри ва термик таҳлили //Eurasian journal of academic research. Volume 2 Issue 12, November 2022. Page 391-395.
6. Файзиев Ж.Б., Назаров Н.И., Ходжиева Д.К. Назаров С.И. Термический анализ сульфированного фталоцианина меди. *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* №10(100). 2022. С.41-44. URL: <https://7universum.com/nature/archive/ru/item/14362>