

FTALOSIANIN PIGMENTLARINING MOLEKULYAR TUZILISHI

Fayziyev Jahongir Bahromovich
Toshkent kimyo texnologiya ilmiy tadqiqot instituti
Orcid raqami: 0009-0004-3832-8383
jahongir.fayziyev@bk.ru

Annotasiya. Hozirgi kunda pigmentlarga bo'lgan talab ortib bormoqda ammo pigmentlarning narxi, ayniqsa organik pigmentlarning narxi juda yuqoridir. Shu sababli, so'nggi yillarda xomashyo yetishmasligi tufayli bir qator korxonalarda ishlab chiqarish hajmini qisqartirishga olib kelganligi sababli yangi turdag'i ftalosianin pigmentlarini tuzilishi kimyoviy xossalari va sintez usullarini yaratish muhim ilmiy - texnik vazifalardan hisoblanadi.

Kalit so'zlar Ftalosianinlar, porfirin, temir kompleksi, magniy kompleksi, mezopozitsiya, tetrabenzenotetraazaporfirin, N-metilpirrolidon, batoxromik siljish, supramolekulyar, lyuminessent.

Абстракт. В настоящее время спрос на пигменты увеличивается, однако цена пигментов, особенно органических, очень высока. Поэтому в последние годы нехватка сырья привела к сокращению объемов производства на ряде предприятий, поэтому создание химических свойств и методов синтеза новых видов фталоцианиновых пигментов считается важной научно-технической задачей.

Ключевые слова. Фталоцианины, порфирины, комплекс железа, комплекс магния, мезоположение, тетрабензотетраазапорфирины, N-метилпирролидон, батохромный сдвиг, супрамолекулярный, люминесцентный.

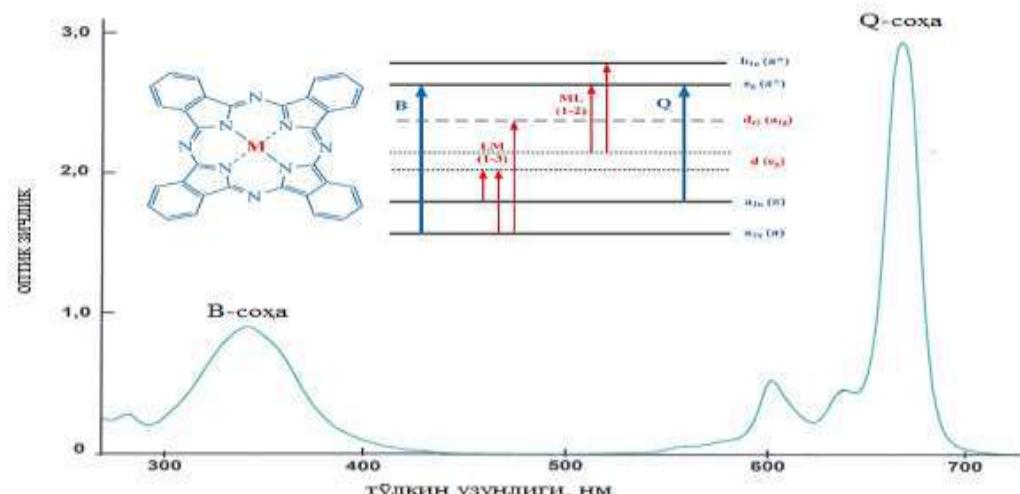
Abstract. Currently, the demand for pigments is increasing, but the price of pigments, especially organic ones, is very high. Therefore, in recent years, a shortage of raw materials has led to a reduction in production volumes at a number of enterprises, so the creation of chemical properties and methods for the synthesis of new types of phthalocyanine pigments is considered an important scientific and technical task.

Keywords. Phthalocyanines, porphyrin, iron complex, magnesium complex, meso position, tetrabenzenotetraazaporphyrin, N-methylpyrrolidone, bathochromic shift, supramolecular, luminescent.

Ftalosianinlar tabiiy ravishda paydo bo'lgan porfirinlar bilan chambarchas bog'liq bo'lib, ikkita mashhur hosila – qon tarkibidagi temir kompleksi va xlorofill tarkibidagi magniy kompleksi. Porfirin ham, ftalosianinlar ham 18 ta p-elektronidan tashkil topgan aromatik makrosikldan iborat, lekin ftalosianinlarda to'rtta qo'shimcha benzol halqasi, shuningdek, to'rtta mezopozitsiyada azot atomlari mavjud. Bunda tetrabenzenotetraazaporfirin atamasi o'z ifodasini topadi, ba'zan ftalosianinlar uchun ishlatiladi. O'rindbosar bo'limgan ftalosianining makrotsiklining diametri taxminan 13 Å ni tashkil qiladi, bo'shliq esa diametrga (qarama-qarshi azot atomlari masofasi) ega ekanligi aniqlandi. Koordinatsiyalangan markaziy kation hajmiga qarab 3,65 dan 4,50 Å gacha Qo'shni azot atomlari 2,60 dan 2,85 Å gacha ajratiladi. Ftalosianinlar bo'shlig'ida muvofiqlashtirilgan elementlarning ion radiusi taxminan 50 dan 150 pm oralig'ida o'zgarishi mumkin [1; 1530-1531 b, 2; 1199-1209 b, 3; 3615-3645 b].

Ba'zi ftalosianinlar, masalan, **ZnPc (1.3 rasm A, M = Zn^{II})**, tetragidrofuranda, dimetil sulfoksid, N-metilpirrolidon ozgina eriydi [4; 439-449 b.]. Deyarli barcha Pc konsentrangan (oltingugurtli, sulfoxlorli, suvsiz) kislotalarda eriydi. Buning sababi azotli mezoatomlarning protonatsiyasi. Pc parchalanishi yoki MPc bog' uzilishi kompleksning tarkibi va kristall shakli, kislota konsentratsiyasi, harorat eritish vaqtini va boshqalarlarga bog'liq bo'ladi. [5; 5372-5409 b.]

Qattiq holatda, eritmalarda ham ftalosianinlar birlashtirilgan π -elektronlar tizimi tufayli o'tkir rangga ega bo'ladi. Odatda Eritmadagi MPc elektron yutilish spektri (EYUS), shuningdek, molekuladagi zaryad o'tkazilishining umumiy sxemasi 1-rasmida keltirilgan (tetragidrofurandagi ZnPc eritmasi misoldida). MPc eritmalarining xarakterli xususiyati shundaki, EYUS 600-750 nm mintaqada juda kuchli Q -tasma va 300-450 nm mintaqada intensiv B -diapazon (Sore chiziqlari) mavjud bo'lib, molekuladagi asosiy elektron o'tishlarga mos keladi: s $1a1u(\pi, VZMO)$ va $1a2u(\pi)$ dan $1eg(\pi^*, NSMO)$. O'zgarishlar ($D4h$ dan $D2h$ gacha pasayish) tufayli metalsiz H₂Pc EYUS molekulalarning simmetriyasi, Q -tasma taxminan teng intensivlikdagi ikkita QX (700 nm) va QY (665 nm) tasmalariga bo'linadi. O'tish metallari (Fe, Co, Mn va boshqalar) bilan Pc komplekslarining ko'rindigan va IQ spektrlarida, liganddan metalga (LM) zaryadning o'tkazilishi va aksincha (ML) bilan bog'liq bo'lgan qo'shimcha yutilish sohalari paydo bo'lishi mumkin.



1-rasm. MPc ning elektron yutilish spektri (tetragidrofuranndagi ZnPc eritmasi misolida), shuningdek MPc uchun zaryadlangan molekula o'tkazishining umumiy sxemasi [6; 16148 b.]

Pc molekulasiidagi markaziy ion va uning o'rnini bosuvchi moddalarning tuzilishini o'zgartirib, uning spektral xususiyatlarini keng to'lqin uzunligi oralig'ida o'zgartirish mumkin, bu esa Q-diapazonining 1000 nm gacha batoxromik siljishini keltirib chiqaradi. Shunga o'xshash ta'sirga atrof-muhit sharoitlarini o'zgartirish orqali ham erishish mumkin: masalan **tetra-15-kraun-5-dibutoksioksantrenotsianinat rux** supramolekulyar dimerining *Q*-tasmasi, eritmaning pHqiymati o'zgarganda, 700-1000 nm to'lqin uzunligi diapazonida o'zgarishi mumkin. Ko'plab ftalosiyaniylar lyuminessent xususiyatlarga ega. Uning namoyon bo'lishi ko'p jihatdan markaziy ionning elektron tuzilishiga bog'liq. Elektronlar bilan to'ldirilgan ionlari bo'lgan Pc komplekslari (masalan, **ZnPc**, **MgPc**), shuningdek, metall bo'lмаган H_2Pc , yetarli darajada yuqori kvant rentabellikga ega bo'lgan lyuminessensiyani namoyish etadi ($DF = 0.3-0.7$), **ZnPc** esa sezilarli fosforessensiyani namoyish etadi. To'ldirilmagan elektron qobig'i va diamagnitik tabiatni (**PdPc**, **PtPc**) bo'lgan ionlari bo'lgan komplekslar juda zaif lyuminessensiyani namoyish etadi ($DF < 10^{-3}$), ammo fosforessensiya xususiyatlariga ega bo'ladi. To'ldirilmagan elektron qobig'i va paramagnitik xarakterli ionlari bo'lgan komplekslar (**CuPc**, **CoPc**, **VOPc**) odatda lyuminessensiya qilmaydi (**CuPc** zaif fosforessensiyaga ega) [37; 105-110 b.]. Lyuminessensiyaning turi va intensivligi, boshqa spektral xususiyatlar singari, Pc π -tizimining o'lchamlarini, o'rnini bosuvchilarning turini, holatini va tuzilishini, erish sharoitlarini o'zgartirish orqali boshqarilishi mumkin

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. Donzello M. P., Ercolani C., Stuzhin P. A. Novel families of phthalocyanine-like macrocycles—Porphyrazines with annulated strongly electron-withdrawing 1, 2, 5-thia/selenodiazole rings //Coordination chemistry reviews. – 2006. – Т. 250. – №. 11-12. – С. 1530-1561.
2. de Souza T. F. M. et al. Photophysical and photochemical properties and aggregation behavior of phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives //Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2018. – Т. 29. – С. 1199-1209.
3. Gsänger M. et al. Organic semiconductors based on dyes and color pigments //Advanced Materials. – 2016. – Т. 28. – №. 19. – С. 3615-3645.
4. Ghani F., Kristen J., Riegler H. Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of solvents // J. Chem. Eng. Data. 2012. № 57. P. 439-449.
5. Aykanat A. et al. Molecular engineering of multifunctional metallophthalocyanine-containing framework materials //Chemistry of Materials. – 2020. – Т. 32. – №. 13. – С. 5372-5409.
6. Keshipour S., Mohammad-Alizadeh S. Nickel phthalocyanine@ graphene oxide/TiO₂ as an efficient degradation catalyst of formic acid toward hydrogen production //Scientific Reports. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 16148.
7. Файзиев.Ж.Б «Таркибида металл сақловчи янги фталоцианин пигментларини олиш технологиясини ишлаб чиқиши » Тошкент 2021. Дисс.