



UDK 667.287.5

МИС ФТАЛОЦИАНИН ПИГМЕНТИНИ МОДИФИКАЦИЯЛАШ: ЖАРАЁН ПАРАМЕТРЛАРИ ВА КИНЕТИК ТАҲЛИЛ

Fayziyev Jahongir Bahromovich,

¹(PhD) katta ilmiy xodim Toshkent kimyo texnologiya ilmiy tadqiqot instituti.

Djalilov Abdulahat Turapovich.

²O'zR fanlar akademiyasi akademigi, Kimyo fanlar doktor, professor Toshkent kimyo texnologiya ilmiy tadqiqot instituti direktori.

e-mail: johongir.fayziyev@bk.ru

+99899 603-43-84

ORCID: 0009-0004-3832-8383

Annotatsiya: Hozirgi vaqtda ftalotsianin pigmentlarining termostabilligi, kimyoviy barqarorligi va eruvchanligini oshirish uchun turli modifikatsiya usullari qo'llanilmoqda. Ushbu tadqiqot gidrotermal usulda dietilenglikol muhitida olingan mis ftalotsianin (CuPc) pigmentini sulfo-guruhlar bilan modifikatsiyalash jarayonini o'rganishga bag'ishlangan. Eksperimental tadqiqotlar natijasida optimal sharoit sifatida 120-160°C harorat, 4-6 soat reaksiya vaqti hamda natriygidrosulfat (Na_2HSO_4) ishtirokidagi o'rtacha kislotali muhit tanlandi. Modifikatsiya jarayonida CuPc pigmenti eritmaga qo'shib, Na_2HSO_4 ta'sirida benzol halqalariga SO_3H guruhlari kiritildi, natijada pigmentning kimyoviy xossalari yaxshilandi. Reaksiya davomida aralashma qoramtir to'q ko'k tus oldi, modifikatsiya yakunlangach, CuPc- SO_3H cho'kindi holida ajratilib, metanol yordamida yuvilib va 60-80°C da quritildi. Modifikatsiyalangan pigmentning fizik-kimyoviy xossalari yaxshilanib, uning suvda eruvchanligi va ishlatilish imkoniyatlari kengaytirildi. Ushbu tadqiqot natijalari gidrotermal modifikatsiya jarayonining samaradorligini oshirish va sanoat qo'llanilishiga ilmiy asos yaratishga xizmat qiladi.

Kalit so'zlar: modifikatsiya, mis ftalotsianin, pigment, sulfo-guruh, termostabillig, benzol halqa, dietilenglikol, qoramtir to'q ko'k, kinetik tahlil, sulfat kislota, CuPc- SO_3H , diagramma.

МОДИФИКАЦИЯ МЕДНОГО ФТАЛОЦИАНИНОВОГО ПИГМЕНТА: ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Аннотация: В настоящее время применяются различные методы модификации фталоцианиновых пигментов для повышения их термостабильности, химической устойчивости и растворимости. Данное исследование посвящено изучению процесса модификации медного фталоцианина (CuPc), полученного в среде диэтиленгликоля

гидротермальным методом, путем введения сульфогрупп. В результате экспериментальных исследований были определены оптимальные условия: температура 120–160°C, время реакции 4–6 часов, а также умеренно-кислая среда с участием натрия гидросульфата (Na_2HSO_4). В процессе модификации пигмент CuPc вводился в раствор, и под воздействием Na_2HSO_4 в бензольные кольца внедрялись SO_3H -группы, что улучшало его химические свойства. В ходе реакции смесь приобретала темно-синий оттенок, а после завершения модификации осажженный CuPc- SO_3H промывался метанолом и сушился при 60–80°C. В результате модификации были улучшены физико-химические свойства пигмента, расширена его растворимость в воде и области применения. Результаты данного исследования способствуют повышению эффективности гидротермального процесса модификации и создают научную основу для его промышленного применения.

Ключевые слова: модификация, медный фталоцианин, пигмент, сульфогруппа, термостабильность, бензольное кольцо, диэтиленгликоль, темно-синий, кинетический анализ, серная кислота, CuPc- SO_3H , диаграмма.

MODIFICATION OF COPPER PHTHALOCYANINE PIGMENT: PROCESS PARAMETERS AND KINETIC ANALYSIS

Abstract: Various modification methods are currently being used to enhance the thermostability, chemical resistance, and solubility of phthalocyanine pigments. This study focuses on the modification process of copper phthalocyanine (CuPc), obtained in a diethylene glycol medium using the hydrothermal method, by introducing sulfo groups. As a result of experimental research, the optimal conditions were determined as temperature 120–160°C, reaction time 4–6 hours, and a moderately acidic medium with sodium bisulfate (Na_2HSO_4). During the modification process, CuPc pigment was added to the solution, and under the influence of Na_2HSO_4 , SO_3H groups were introduced into the benzene rings, improving its chemical properties. During the reaction, the mixture turned dark blue, and after modification, the precipitated CuPc- SO_3H was washed with methanol and dried at 60–80°C. The modification resulted in improved physicochemical properties, increased solubility in water, and expanded application possibilities. The findings of this study contribute to enhancing the efficiency of the hydrothermal modification process and provide a scientific basis for its industrial application.

Keywords: modification, copper phthalocyanine, pigment, sulfo group, thermostability, benzene ring, diethylene glycol, dark blue, kinetic analysis, sulfuric acid, CuPc- SO_3H , diagram.

KIRISH

Jahonda ftalosianinlar asosida yangi turdagi pigmentlar va funksional materiallarni ishlab chiqish texnologiyalarini rivojlantirish bo‘yicha bir qator ustuvor yo‘nalishlarda ilmiy izlanishlar olib borilmoqda, jumladan: oldindan boshqariladigan fizik-kimyoviy xususiyatlarga ega ftalosianin hosilalarini sintez qilish, tashqi muhit ta’sirlariga, ultrabinafsha nurlanishga va

termostabillikka yuqori chidamli turli rangdagi pigmentlar yaratish, ftalosianinlarning organik va noorganik matritsalar bilan o‘zaro ta‘sirini o‘rganish, ularning eruvchanligini va ishlash samaradorligini oshirish, optik va elektroximiyaviy barqarorlikka ega bo‘lgan yangi turdagi modifikatsiyalangan ftalosianinlar asosida pigmentlar ishlab chiqish, turli metall ionlari bilan kompleks hosil qiluvchi ftalosianinlarning fotokatalitik va sensor xossalarini tadqiq qilish, qurilish, avtomobil va to‘qimachilik sanoatida qo‘llash mumkin bo‘lgan yangi funksional pigmentlar sintezi hamda ularning texnologik jarayonlarga moslashuvchanligini oshirish kabi texnik xususiyatlarni mujassamlashtirgan pigmentlar olish texnologiyasini ishlab chiqish muhim ahamiyatga ega.

Okta-almashtirilgan ftalosianinlarning sintezi-1,4,8,11,15,18,22,25-okta almashtirilgan periferik bo‘lmagan ftalosianinlar simmetrik tabiati tufayli D_{4h} yoki C_{4v} simmetriyaga ega Uzoq zanjirli alkil o‘rnini bosuvchi moddalar mavjudligi bunday ftalosianinlarni turli xil qutbsiz eritmalarda eriydi. Bundan tashqari, 1,4,8,11,15,18,22,25-okta almashtirilgan ftalosianinlarga uzun alkil zanjirlarining qo‘shilishi suyuq kristall xususiyatlarning paydo bo‘lishiga imkon beradi Bunday ftalosianinlar Kuk va uning hamkasblari tomonidan 2,3-disiyanogidrokinnonning spirtlar bilan 3,6-diels-Alder reaksiyasidan olingan. U dialkoksi-1,2-disiyanobenzollarni ftalosianinlarga aylantirish orqali olingan. Asosiy reaksiya fumaronitril va besh a‘zoli heterosikl o‘rtasida Diels-Alder halqasini qo‘shish reaksiyasi orqali sodir bo‘ladi. Tiofen yo‘li oddiy MPC-onp-Cns sintezi uchun ancha samaralidir, ammo furan yo‘li funksional jihatdan mos ravishda moslashuvchanroqdir. Himoyalangan karboksilik kislotalar yoki spirtlarni o‘z ichiga olgan ftalonitrillarni tayyorlashga imkon beradi [1, 2.]. Kammidj va Kuk tomonidan tavsiya etilgan muqobil reaksiya usulida 3,6-dialkilftalonitril, 3,6-di(triflorometansulfoniloksi)ftalonitril va Alkil sink galogenid o‘rtasidagi Negishi bog‘lanish reaksiyasidan foydalaniladi [3].

2,3,9,10,16,17,23,24-okta almashtirilgan periferik ftalosianinlar bitta izomerga ega. Bunday ftalosianinlar Wöhrle va uning hamkasblari tomonidan DBU yoki DBN asos katalizatorlari ishtirokida mos erituvchilarda 4,5-dikloroftalik kislotalardan boshlab sintez qilingan 4,5-dikloroftalonitril hosilalari yordamida sintez qilingan [4]. 1,2-dialkilbenzollar Bromlash, keyin Rosenmund-von Braun reaksiyasi va siklotetramerizatsiya 2,3,9,10,16,17,23,24-oktaalkil bilan almashtirilgan ftalosianinlarni tayyorlashning eng samarali usullaridan biridir [5]. Bundan tashqari, 4,5-dikloroftalonitril va alkil rux galogenidlari o‘rtasidagi o‘zaro bog‘lanish reaksiyalari 4,5-dialkilftalonitrillarni tayyorlash uchun ham ishlatilishi mumkin [6]. Oxirgi marta 1980-yillarning oxirida ko‘rilganidek, alitsiklik alkil o‘rnini bosuvchi moddalar ftalosianin yadrosiga kislotali usul bilan birlashtirilishi mumkin [7].

1,3,8,10(9,11),15,17(16,18),22,24(23,25)-okta almashtirilgan ftalosianinlar kam uchraydi. Bunday ftalosianinlar strukturaviy izomerlar aralashmasi sifatida olinadi. Xanak va uning hamkasblari 3,5-di-tert-butil ftalonitrildan boshlab ushbu turdagi oktasubstitusiyani kashf etdilar. Ular ftalosianinlarni strukturaviy izomerlar sifatida oldilar va ularni HPLC yordamida 2% D_{2h}, 69% C_s, 23% C_{2v} va 6% C_{4h} hosildorlikda ajratib oldilar [8].

Hozirgacha 1,2,8,9(10,11),15,16(17,18),22,23(24,25)-okta o‘rnini bosuvchi ftalosiyaninlar bo‘yicha bir nechta tadqiqotlar o‘tkazildi. Ulardan biri 1,2,8,9,15,16,22,23-oktakis (3,3) bo‘lib, ular Leznoff va uning hamkasblari tomonidan olingan 3,4-bis(tertbutiletinil)ftalonitrildan boshlab sintezlangan. 3,4-dibromoftalonitril va tert-butilatsetilen - dimetil-1-butilin)ftalosiyanin reaksiyasi. Ular bitta izomer sifatida olingan ftalosiyaninning mavjudligini ftalonitrilning 3-pozitsiyasida katta hajmli guruhlar mavjudligi bilan izohladilar [9].

Material va usul

Gidrotermal usul. Hozirgi vaqtda ftalotsianin pigmentlarining yeruvchanligi, termostabilligi va kimyoviy barqarorligini oshirish maqsadida turli modifikatsiya usullari qo‘llanilmoqda. Gidrotermal usul – kam polyarli erituvchi muhitida, kuchsiz kislotali sharoitda sulfo-o‘rinbosarlar kiritish imkonini beradi. Ushbu tadqiqotda dietilenglikol muhitida olingan mis ftalotsianin (CuPc) pigmentini gidrotermal usulda modifikatsiyalash o‘rganildi. Optimal sharoitlar sifatida 120-160°C harorat, 4-6 soatlik reaksiya vaqti va natriygidrosulfat ishtirokidagi o‘rtacha kislotali muhit tanlandi.

Birinchi navbatda gidrotermal usul uchun eritma tayyorlanadi. Buning uchun 500 mL hajmli shisha yoki borosilikat kolba kerak bo‘ladi. Idish ichiga 97,5 mL suv va 52,5 mL DMF aralashtiriladi, so‘ngra 10 mL 10% li sulfat kislota eritmasi qo‘shilib, harorat sekinlik bilan ko‘tariladi. Harorat 80°C ga yetganda, 50 g CuPc pigmenti eritmaga qo‘shiladi va magnit aralashtirgich yordamida 45 daqiqa davomida aralashtiriladi. So‘ngra aralashmaga 10 g Na₂HSO₄ sekin-sekin qo‘shiladi, bu paytda harorat 125°C gacha ko‘tariladi. Shundan so‘ng harorat 135°C da 4 soat davomida ushlab turiladi. Reaksiya eritmasi 4 soat 45 daqiqa davomida 80-135°C oralig‘ida saqlanadi. Na₂HSO₄ ning SO₃H guruhlari CuPc molekulasining benzol halqalariga elektrofik ta’sir qiladi. Reaksiya davomida aralashma asta-sekin qoramtir to‘q ko‘k tus oladi. Reaksiya tugagandan so‘ng, aralashma 50-60°C gacha sovutiladi. Agar eritmaning kislotaliligi yuqori bo‘lsa, eritmaga sekin-sekin 5% li NaOH eritmasi qo‘shilib, talabga ko‘ra pH ≈ 6-7-8 gacha yetkaziladi. Sulfoguruhlar bilan modifikatsiyalangan CuPc (CuPc-SO₃H) cho‘ka boshlaydi. Modifikatsiyalangan CuPc-SO₃H vakuum filtr yordamida ajratiladi va 50 mL metanol bilan yuvilib, ortiqcha aralashmalar tozalab tashlanadi. Olingan qattiq modda 60-80°C da quritiladi.

1 жадвал

Mis ftalosianin pigmentini modifikatsiyalanish samaradorligi harorat va vaqtga bog‘liq holda o‘zgarishi

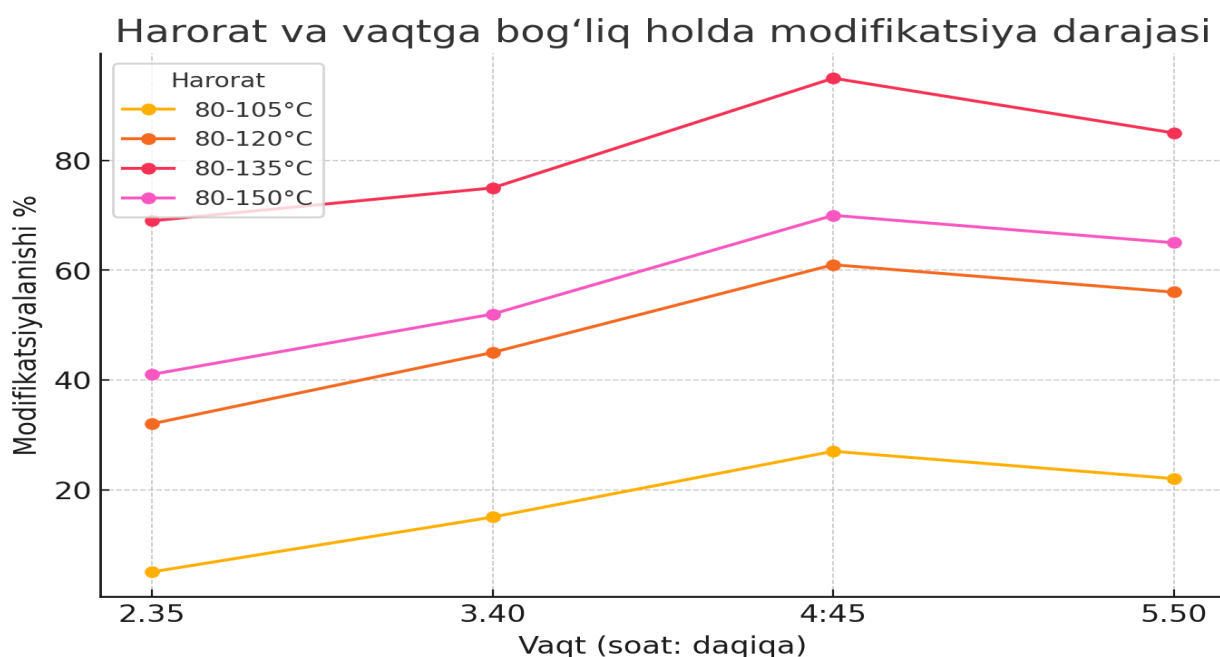
№	Harorat (°C)	Vaqt (soat:daqiqa)	Modifikatsiyalanish darajasi %
1	80-105	2.35	5
		3.40	15
		4:45	27

		5.50	22
2	80-120	2.35	32
		3.40	45
		4:45	61
		5.50	56
3	80-135	2.35	69
		3.40	75
		4:45	95
		5.50	85
4	80-150	2.35	41
		3.40	52
		4:45	70
		5.50	65

Mis ftaloцианин pigmentining modifikatsiyalanish jarayoni bo‘yicha izoh. Berilgan jadvalga asoslanib, modifikatsiyalanish samaradorligi harorat va vaqtga bog‘liq holda o‘zgarishi tahlil qilinadi.

Haroratning ta’siri- 80-105°C oralig‘ida modifikatsiyalanish 5-27% gacha oshadi. Biroq, bu harorat oralig‘ida reaksiyaning samaradorligi past, chunki energiya yetarli darajada emas. 80-120°C oralig‘ida modifikatsiyalanish 32-61% gacha ko‘tariladi. Bu bosqichda reaksiya yanada faol bo‘lib, sulfo-guruhlarning pigment molekulalariga qo‘shilishi tezlashadi. 80-135°C oralig‘ida modifikatsiyalanish 69-95% ga yetadi. Ushbu harorat eng yuqori natija (95%) beradigan optimal sharoit ekanligi kuzatilmoqda. 80-150°C da modifikatsiyalanish 41-70% oralig‘ida bo‘lib, oldingi bosqichga qaraganda pasayish kuzatiladi. Yuqori haroratda yon mahsulotlar hosil bo‘lishi va pigment strukturasining qisman buzilishi kuzatilishi mumkin.

Vaqtning ta’siri- Modifikatsiyalanish 2 soat 35 daqiqadan 4 soat 45 daqiqagacha uzaytirilganda samaradorlik ortadi. Eng yaxshi natija 4 soat 45 daqiqa davomida 80-135°C haroratda kuzatiladi (95%). Reaksiya 5 soat 50 daqiqaga uzaytirilganda samaradorlik pasayadi, bu esa substratning ortiqcha ishlov berilishi yoki modifikatsiyalangan pigmentlarning qisman parchalanishi mumkinligini anglatadi. Optimal modifikatsiyalash sharoiti 80-135°C haroratda 4 soat 45 daqiqa davomida olib borilganda eng yuqori natija (95%) ga erishiladi. 80-150°C harorat oralig‘ida modifikatsiyalanish pasayadi, bu esa pigment strukturasining qisman buzilishi yoki yon mahsulotlar hosil bo‘lishi bilan bog‘liq bo‘lishi mumkin. Reaksiya vaqti oshganda samaradorlik oshadi, ammo ortiqcha vaqt davomida harorat ta’siri natijani yomonlashtirishi mumkin.



1 diagramma. Mis ftalotsianin pigmentining modifikatsiyalanish darajasiga harorat va reaksiya vaqtining ta'siri

Ushbu diagrammada mis ftalotsianin pigmentining modifikatsiyalanish darajasi harorat va reaksiya vaqti ta'sirida qanday o'zgarishini aks ettiradi.

Diagrammadagi asosiy ma'lumotlar: X o'qi – Vaqt (soat: daqiqa), Y o'qi – Modifikatsiyalanish darajasi (%), rangli chiziqlar – Harorat diapazonlari (80-105°C, 80-120°C, 80-135°C, 80-150°C). Modifikatsiyalanish darajasi va vaqtning o'zaro bog'liqligi. Harorat ortishi bilan modifikatsiya darajasi ham oshmoqda. 80-135°C harorat diapazonida 4.45 soat davomida eng yuqori natija (95%) kuzatilgan. Vaqt oshishi bilan modifikatsiya dastlab oshadi, lekin 5.50 soatda ayrim haroratlarda pasayish kuzatilmoqda.

Eng yuqori modifikatsiya 80-135°C harorat va 4.45 soat davomida kuzatilgan. 80-150°C haroratda 4.45 soatda maksimal modifikatsiya bo'lsa ham, uzoq davom etsa, pasayish boshlanadi. Past haroratlarda (80-105°C) modifikatsiyalanish juda past bo'lib, faqat 27% gacha yetgan. 135°C haroratda esa 95% modifikatsiyaga erishilgan. 150°C haroratda modifikatsiyalanish pasaya boshlaydi, bu esa ortiqcha harorat pigmentning buzilishiga olib kelishini ko'rsatadi. Eng yaxshi modifikatsiya – 80-135°C harorat va 4.45 soat vaqt. Harorat oshganda modifikatsiya yaxshilanadi, lekin ortiqcha harorat (150°C) pigment buzilishiga olib kelishi mumkin. Vaqt 4.45 soatdan oshganda ayrim haroratlarda modifikatsiya pasayishi kuzatilmoqda, bu esa reaksiyani optimal vaqtda to'xtatish kerakligini ko'rsatadi.

Xulosa. O'tkazilgan tadqiqot natijalari shuni ko'rsatdiki, gidrotermal usul mis ftalotsianin (CuPc) pigmentini sulfoguruhlar bilan modifikatsiyalash va uning kimyoviy xossalarini yaxshilash uchun samarali usul hisoblanadi. tadqiqotlar davomida o'rtacha kislotali sharoitda natriygidrosulfat (Na_2HSO_4) ishtirokida optimal sharoit sifatida 135°C va 4 soat tanlandi, bu esa pigmentning sulfoguruhlar bilan to'liq modifikatsiyalanishini ta'minladi. Reaksiya davomida Na_2HSO_4 tarkibidagi SO_3H guruhlari CuPc molekulasining benzol halqalariga elektrofik ta'sir

ko‘rsatib, pigmentning modifikatsiyasini amalga oshirdi. Modifikatsiyalash natijasida pigmentning tuzilishi barqarorligi oshdi, eritmada esa qoramtir to‘q ko‘k tus hosil bo‘ldi. Reaksiya yakunida CuPc-SO₃H modifikatsiyalangan pigmenti cho‘ka boshladi va vakuum filtrlash orqali ajratilib, metanol yordamida tozalandi. Yakuniy mahsulot 60-80°C da quritilib, barqaror sulfo-o‘rinbosarlarga ega pigment sifatida olingan. Tadqiqot natijalari gidrotermal usulning samaradorligini ko‘rsatib, mis ftalotsianin pigmentini sanoat miqyosida modifikatsiyalash uchun optimal parametrlarni aniqlashga yordam beradi. Kelgusida gidrotermal usulni yanada takomillashtirish va pigment xossalari chuqurroq o‘rganish maqsadga muvofiqdir.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Nevesely T. et al. Advances in the E→Z isomerization of alkenes using small molecule photocatalysts //Chemical reviews. – 2021. – T. 122. – №. 2. – S. 2650-2694.
2. Daliran S. et al. Metal–organic framework (MOF)-, covalent-organic framework (COF)-, and porous-organic polymers (POP)-catalyzed selective C–H bond activation and functionalization reactions //Chemical Society Reviews. – 2022. – T. 51. – №. 18. – S. 7810-7882.
3. Cammidge A. N., Tseng C. H., Chambrier I., Hughes D. L., Cook M. J., Phthalocyanines Bearing Bulky Cycloalkylmethyl Substituents on Nonperipheral Sites, Tetrahedron Lett., 2009, 50, 5254–5256.
4. Lo P. C. et al. The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitisers for photodynamic therapy of cancer //Chemical Society Reviews. – 2020. – T. 49. – №. 4. – S. 1041-1056.
5. Weinstain R. et al. Visible-to-NIR-light activated release: from small molecules to nanomaterials //Chemical reviews. – 2020. – T. 120. – №. 24. – S. 13135-13272.
6. Nagao K. Spectroscopically and/or structurally intriguing phthalocyanines and related compounds. Part 1. Monomeric systems //Izvestiya visshix uchebnix zavedeniy. Ximiya i ximicheskaya texnologiya. – 2019. – T. 62. – №. 4. – S. 4-46.
7. Xu K. et al. Pt1. 8Pd0. 2CuGa Intermetallic Nanocatalysts with Enhanced Methanol Oxidation Performance for Efficient Hybrid Seawater Electrolysis //Advanced Materials. – 2024. – S. 2403792.
8. Veltz A., Corma A. Advanced zeolite and ordered mesoporous silica-based catalysts for the conversion of CO₂ to chemicals and fuels //Chemical Society Reviews. – 2023. – T. 52. – №. 5. – S. 1773-1946.
9. Mei D., Liu L., Yan B. Adsorption of uranium (VI) by metal-organic frameworks and covalent-organic frameworks from water //Coordination Chemistry Reviews. – 2023. – T. 475. – S. 214917.