

ИК Спектр И Дифференциальный Термический Анализ Цинк-Фталоцианинового Пигмента На Основе Оксида Цинка

Тураев Хайит Худайназарович

Термезский государственный университет проф

Умбаров Ибрагим Амонович

Доктор технических наук, доцент, декан архитектурно-строительного факультета ТерГУ

Мирзаева Феруза Джумаевна

Термезский государственный университет стажёр-исследователь

Файзиев Жаҳонгир Баҳромович

ст.науч.сотр.(PhD), ООО «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии», Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н

Аннотация: Цинк-фталоцианин получают в результате внедрения цинка в молекулу фталоцианина. Анализ термогравиметрической кривой этого пигмента, на основе цинк фталоцианина, показывает, что кривая ТГА, в основном, проходит в интервале температур трёх интенсивных потерь массы.

Ключевые слова: фталоцианин, макроциклическое кольцо, каталитические мембраны, ИК спектр, термогравиметрический анализ, дифференциально-термический анализ

Введение. В настоящее время в мире широко развиваются передовые технологии, такие как электрические и оптические материалы на основе фталоцианиновых пигментов, солнечные батареи, химические сенсоры, фотодинамическая терапия рака. недавно было показано, что из молекул фталоцианина можно создавать двумерные структуры для производства новых газовых сенсоров, преобразователей энергии и каталитических мембран [1; 15 стр.]. В результате современных исследований американских и европейских ученых ими создана возможность использования полупроводниковых наноматериалов в биомедицине для создания искусственной костной ткани, нервной системы и кожи из фталоцианинов [2; 9 стр.]. Доказано, что молекулярные структуры, такие как политиофен, пентацен, олиготиофен и фталоцианин, широко используются при создании тонкопленочных транзисторов и газовых сенсоров [3; стр. 6386-6388, 4; С. 38-45]. Некоторые фталоцианины, например, ZnPc (1,4, M = ZnII), мало растворимы в тетрагидрофуране, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне [5; с.439-449]. Почти все Pс растворяются в концентрированных кислотах (серной, хлорсульфоновой, безводной фтористоводородной) за счет протонирования мезоатомов азота, скорости разложения Pс или демееталлизации MPc зависят от состава и кристаллической формы комплекса, концентрации кислоты, температуры, времени растворения, и т.п. [6; с.105-149]. Как в твердом состоянии, так и в растворах фталоцианины имеют резкую окраску за счет комбинированной p-электронной системы. Типичный электронный спектр поглощения (ЭЮС) MPc в растворе, а также общая схема переноса заряда в молекуле представлены на рис. 1 (на примере раствора ZnPc в тетрагидрофуране). Характерной особенностью растворов MPc является то, что в УФ-видимом спектре имеется очень сильная Q-полоса в области 600-750 нм и интенсивная В-полоса (линии Sora) в области 300-450 нм, соответствующая основным

Published under an exclusive license by open access journals under Volume: 2 Issue: 12 in Dec-2022

Copyright (c) 2022 Author (s). This is an open-access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC BY). To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

электронным переходы в молекуле: $s\ 1a_{1u}(p, VZMO)$ и $1a_{2u}(p)$ в $1eg(p^*, NSMO)$ [7; с.536]. В связи с изменением (уменьшением от D_{4h} до D_{2h}) симметрии молекул в безметаллическом H_2Pc ЭЮС Q-полоса разделяется на две полосы QX (700 нм) и QY (665 нм) примерно равной интенсивности [8; с.45-87]. В видимом и ИК спектрах комплексов Pc с переходными металлами (Fe, Co, Mn и др.) могут появляться дополнительные линии поглощения, связанные с переносом заряда с лиганда на металл (LM) и наоборот (ML) [9; стр. 6800-6806].

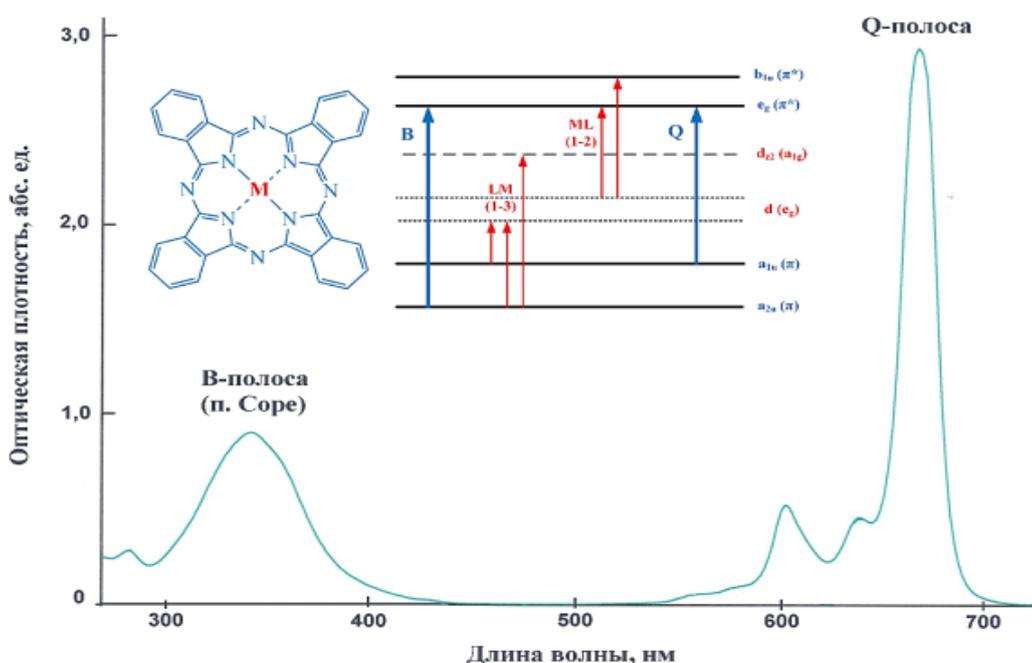


Рисунок 1. Типичный электронный спектр поглощения MPc (на примере раствора $ZnPc$ в тетрагидрофуране), а также общая схема переноса заряда в молекуле для MPc [9; стр. 6800-6806].

Изменяя структуру центрального иона и его заместителей в молекуле Pc , можно изменять его спектральные свойства в широком диапазоне длин волн, что вызывает батохромный сдвиг Q-полосы до 1000 нм [10; с.765-776]. Аналогичного эффекта можно добиться, изменяя условия внешней среды: например, Q-полоса надмолекулярного димера тетра-15-краун-5-дибутоксиксантреноцианината цинка может изменяться в диапазоне длин волн 700-1000 нм при изменении значения pH среды [11; с.2450-2459]. Многие фталоцианины обладают флуоресцентными свойствами. Кроме того, потенциал его проявления во многом зависит от электронной структуры центрального иона. Так, комплексы Pc с электронно-заполненными ионами (например, $ZnPc$, $MgPc$), а также неметаллический H_2Pc проявляют люминесценцию с достаточно высоким квантовым выходом ($DF = 0,3-0,7$), а $ZnPc$ проявляет значительную фосфоресценцию. Комплексы с ионами с незаполненной электронной оболочкой диамагнитной природы ($PdPc$, $PtPc$) проявляют очень слабую флуоресценцию ($DF < 10^{-3}$), но обладают фосфоресцирующими свойствами. Комплексы с незаполненными электронными оболочками и парамагнитными ионами ($CuPc$, $CoPc$, $VOpc$) обычно не люминесцируют ($CuPc$ обладает слабой фосфоресценцией) [12; стр.4131-4140]. Тип и интенсивность люминесценции, как и другие спектральные свойства, можно регулировать, изменяя размеры р-системы Pc , тип, положение и структуру заместителей, а также условия плавления [13; с.1-42].

Как и у большинства органических красителей, молекулы фталоцианина в растворах склонны к агрегации в результате межмолекулярных взаимодействий. В зависимости от типа взаимного расположения (укладки) молекул различают агрегаты Н- и J-типа (рис. 2). В Н-агрегатах длинные оси каждой молекулы перпендикулярны оси, проходящей через их центры, в J-агрегатах - под углом, близким к 0° . Появление нескольких вариантов возбужденных состояний у димерных (а позже и олигомерных) форм Фс приводит к смещению полос поглощения в синюю (для Н-типа) или красную (для J-типа) область спектра. Количество молекул в одном агрегате обычно не превышает 20, J-агрегаты содержат больше молекул, чем Н-агрегаты. Тип, устойчивость и размер агрегатов зависят от многих факторов: центрального иона, наличия и структуры заместителей, концентрации Рс в растворе, типа растворителя и др. [14; с.129-176]. В общем случае при введении больших или растворимых заместителей при нарушении плоскостности молекул склонность к объединению снижается.

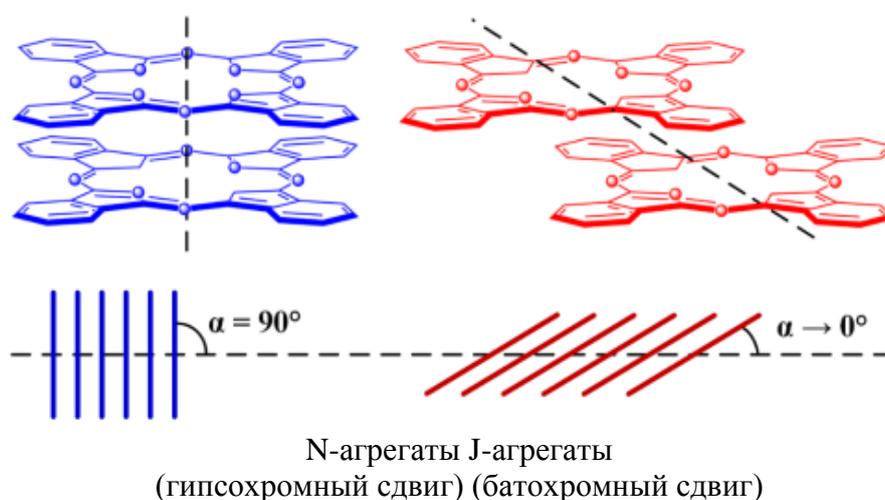


Рис 2. Схематическое изображение строения агрегатов молекул фталоцианина.

ИК спектры синтезированных цинкудерживающих фталоцианиновых пигментов регистрировали на спектрометре IR Tracer-100 (SHIMADZU CORP., Япония, 2017). Высокая чувствительность спектрометра (коэффициент шума 60 000:1) позволяет анализировать количество волн в разных образцах, несмотря на малую интенсивность.

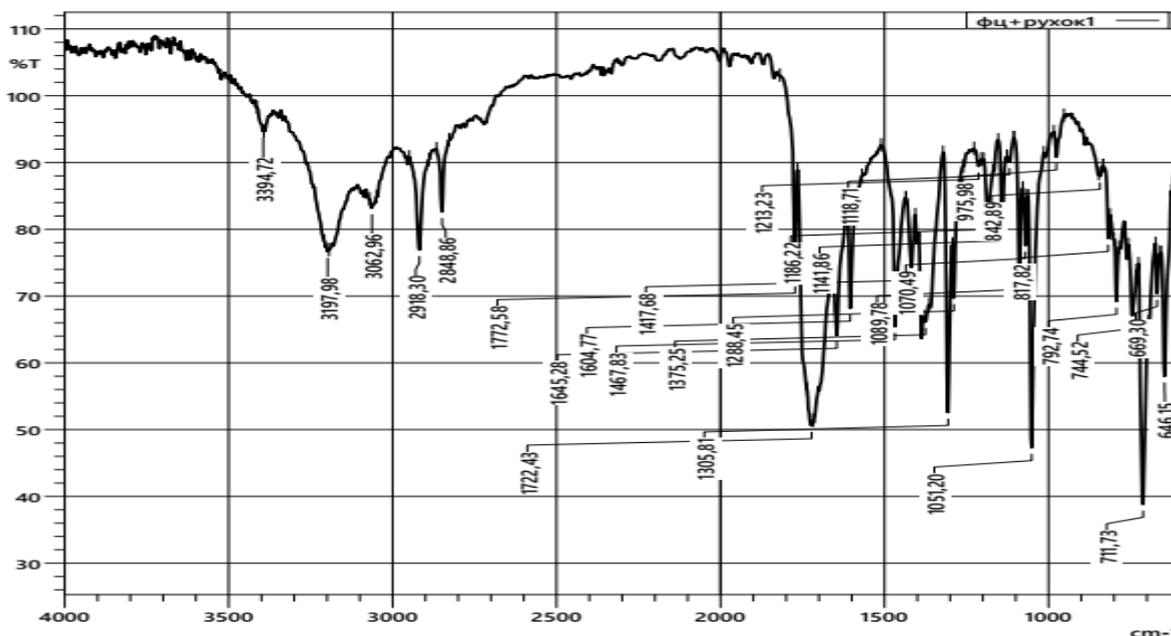


Рисунок 3. ИК спектр фталоцианина цинка на основе оксида цинка

При изучении ИК-спектра синтезированного фталоцианинового пигмента цинка мы увидели следующий результат (табл. 1).

Анализ ИК спектра фталоцианина цинка

	Функциональные группы ZnPc	Поглощающие сферы ZnPc после синтеза
1	C-H	3062,96 cm^{-1}
2	C=C	1604,77 cm^{-1}
3	-N=	1467,83 cm^{-1}
4	Изоиндол	1417,68 cm^{-1}
5	Пиррол	1305,81 cm^{-1}
6	C-H в плоскости	1288,45 cm^{-1}
7	C-H+ в изоиндольной плоскости	1141,86 cm^{-1}
8	Бензольные кольца	975,98 cm^{-1}
9	Изоиндол + атомы N	842,89 cm^{-1}
10	Фталоцианиновые кольца	744,52 cm^{-1}

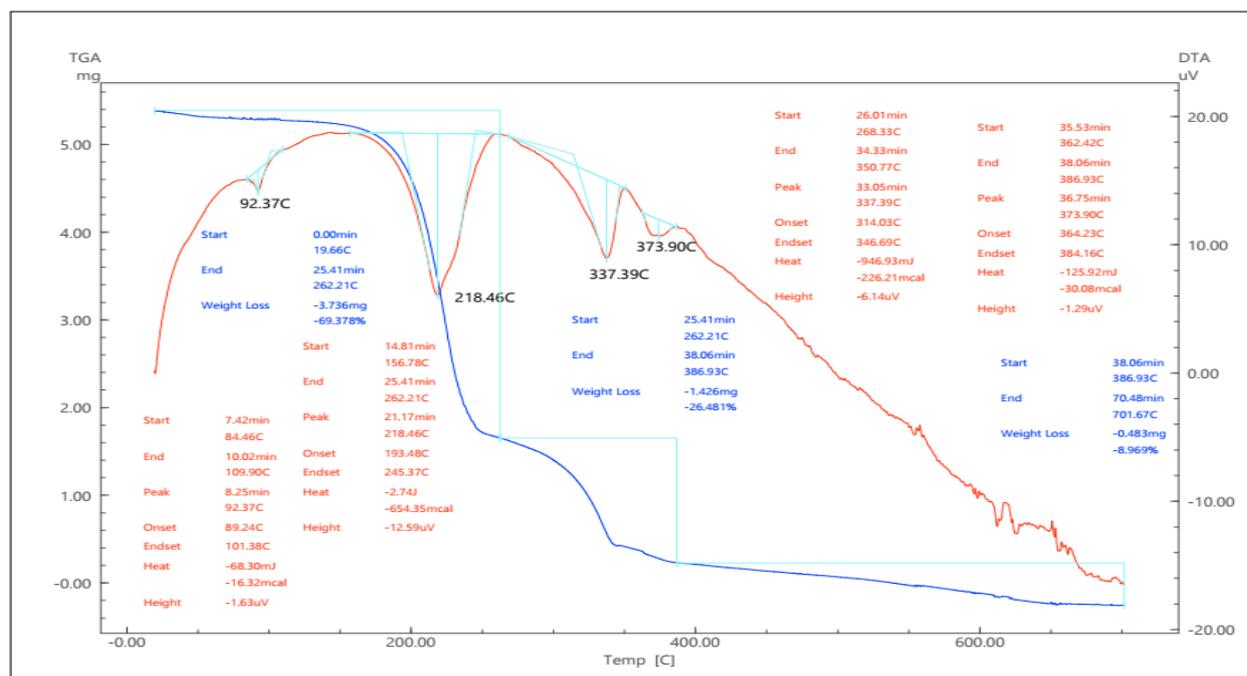


Рисунок 4. Дериватограмма фталоцианина цинка на основе оксида цинка

Полученная производная диаграмма представлена на рис. 4, состоящем из 4 кривых. Анализ кривой динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) (кривая 2) показывает, что кривая ДТГА в основном приходится на 3 интервала температур интенсивного разложения. 1-й интервал разложения соответствует температуре 19,66-262,21 °С, 2-й интервал разложения соответствует температуре 262,21-386,93 °С, 3-й интервал разложения соответствует температуре 386,93-701,67 °С. 1-температурная кривая; 2 - кривая динамического термогравиметрического анализа (ДТГА); 3 - производная кривой динамического термогравиметрического анализа (ДТГП); Кривая 4-ДСК. Анализы показывают, что интенсивное затухание происходит в 1-м интервале затухания. В этом интервале общая масса уменьшается на 69,378% распада, т.е. -3,736 мг. Во втором интервале масса уменьшается на 26,481%, т.е. в интервале разложения происходит потеря массы -1,426 мг. В третьем интервале происходит 8,969% разложения, т.е. потеря массы на -0,483 мг, Из этих дериватографических исследований видно, что основная потеря массы происходит при 1-м распаде между 19,66-262,21°С, когда теряется 69,378% массы, т.е. -3,736 мг. Никаких изменений не наблюдается после 701,67 °С. Масса остается неизменной.

Заключение. Синтезированный фталоцианиновый пигмент на основе ZnO имеет те же характеристики, что и другие фталоцианины, о которых сообщается в литературе, когда мы изучаем анализ ИК-спектра. Например, анализ показывает, что фталоцианиновые кольца образуют пики в области 744,52 см-1. Наблюдали, что бензольные кольца образуют пики в области 975,98 см-1. Когда мы исследовали термический анализ фталоцианинового пигмента на основе ZnO (рис. 4), он имел три интенсивных распада. Определена термостабильность фталоцианинового пигмента на основе ZnO.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Wood J., Viruses rise to the surface. // Materialstoday, 2006, vol.9, № 4, pp.15.
2. Wood J., Droplet size key for printing organic transistors. // Materialstoday, 2008, vol.11, №5, pp.9.

3. Wang L., Fine D., Dobadalapur A., Nanoscale chemical sensor based on organic thin-film transistors. // *Applied Physics Letters*, 2004, vol.85, №26, pp.6386-6388.
4. Salleo A., Charge transport in polymeric transistors. // *Materialstoday*, 2007, vol.10, №3, pp.38-45.
5. 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.
6. Erk P., Hengelsberg H. Phthalocyanine dyes and pigments // *The porphyrin handbook*. Netherlands: Elsevier Science, eds.: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. 2003. V. 19. Ch. 119. P. 105-149.
7. Leznoff C. C. Phthalocyanines, properties and application. New York: VCH, eds.: Leznoff C. C., Lever A. B. P. 1996. V. 4. 536 p.
8. Nyokong T. Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallophthalocyanines // *Functional phthalocyanine molecular materials*. Berlin: Springer-Verlag, ed. Jiang J. 2010. P. 45-87.
9. Lever A. B. P., Pickens S. R., Minor P. C., Licocchia S., Ramaswamy B. S., Magnell K. Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103 (23). P. 6800-6806.
10. Furuyama T., Satoh K., Kushiya T., Kobayashi N. Design, synthesis, and properties of phthalocyanine complexes with main-group elements showing main absorption and fluorescence beyond 1000 nm // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136 (2). P. 765-776.
11. Safonova E. A., Martynov A. G., Nefedov S. E., Kirakosyan G. A., Gorbunova Y. G., Tsvadze A. Yu. A molecular chameleon: reversible pH- and cation-induced control of the optical properties of phthalocyanine-based complexes in the visible and near-infrared spectral ranges // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55 (5). P. 2450-2459.
12. Vincett P. S., Voigt E. M., Rieckhoff K. E. Phosphorescence and fluorescence of phthalocyanines // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. P. 4131-4140.
13. Ishii K., Kobayashi N. The photophysical properties of phthalocyanines and related compounds // *The porphyrin handbook*. Netherlands: Elsevier Science, eds.: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., 2003. V. 16. Ch. 102. P. 1-42.
14. Snow A. W. Phthalocyanine aggregation // *The porphyrin handbook*. Netherlands: Elsevier Science, eds.: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., 2003. V. 17. Ch. 109. P. 129-176.
15. Умаров, Б. Б., Сулаймонова, З. А., & Тиллаева, Д. М. (2020). Синтез лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами моно-и дикарбоновых кислот. *Universum: химия и биология*, (3-2 (69)), 19-21.
16. Umbarov, I., Turaev, K., & Samadiy, M. (2020). Research chemical composition of samples of underground salt waters of Surkhandarya and Urtabulok of Bukhara-Karshi depression. *Journal of Critical Reviews*, 7(19), 8559-8562.
17. Умбаров, И. А. (2016, November). Комплексная переработка природных подземных вод. In *Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и перспективы инновационного развития: Тез. докл. Республ. науч.-техн. конф.–Навои* (p. 366).
18. Умбаров, И. А. (2002). Исследование и усовершенствование технологии получения йода из йодсодержащих подземных вод. Ташкент-2002.-24 с.

Published under an exclusive license by open access journals under Volume: 2 Issue: 12 in Dec-2022

Copyright (c) 2022 Author (s). This is an open-access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC BY). To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

19. Умбаров, И. А., & Тураев, Х. Х. (2015). Исследование процесса осаждения йода из раствора абсорбента с потенциометрическим титрованием. Вестник ТашГТУ, (4), 151-156.
20. Умбаров, И. А., & Тураев, Х. Х. (2015). Исследование кинетики окисления йодид-ионов в гидротермальных водах различными окислителями. Узбекский химический журнал, (6), 12-16.
21. Umbarov, I. A., Mamatraimov, A., & Himmatov, S. (2014). Study of Iodine Distribution in Natural Sources. In Actual Problems in Analytical Chemistry, Abstract, Proceedings of 4th Republican Research-to-Practice Conference, Termez (pp. 345-346).
22. Умбаров, И. А., Кулматов, Р. А., Тураев, Н. Й., & Ишанходжаев, С. (2000). Содержание и форма нахождения йода в подземных соленых водах Сурхандарьинской области. Узб. хим. жур, (1), 70-72.
23. Ishanhojaev, S., Umbarov, I., Kulmatov, R. A., & Mingturaev, M. (2000). Study of iodine of ions of oxidation by potentiometric method. UZBEKSKII KHIMICHESKII ZHURNAL, (6), 14-15.
24. Umbarov, I. Study of iodine of ions of oxidation by potentiometric method. vol. 5 (2021). 2021-06.01.
25. Эшкараев, С. Ч., Тураев, Х. Х., & Умбаров, И. А. (2020). Радиометрическое определение активности бета-излучений стронция-90 в почвах Сурхандарьинской области Узбекистана. In Вестник научных конференций (№. 6-1, pp. 121-124). ООО Консалтинговая компания Юком.
26. Эшмуродов, Х. Э., Гелдиев, Ю. А., Тураев, Х. Х., Умбаров, И. А., Джалилов, А. Т., & Бабамуратов, Б. Э. (2020). Получение и исследование модифицированных глифталевых смол с кремнийорганическим соединением. Universum: технические науки, (12-5 (81)), 4-8.
27. Тиллаев, Х. Р., Тураев, Х. Х., Кулматов, Р. А., & Эшкурбонов, Ф. Б. (2019). Формы миграции токсичных элементов в воде р. Сурхандарьи. Universum: технические науки, (12-3 (69)), 64-69.
28. Умбаров, И. А., Тураев, Х. Х., Набиев, Д. А., Тураханов, М. И., & Холтураев, К. Б. (2019). Процессы выделений йода из концентратов. Universum: технические науки, (10-2 (67)), 48-51.
29. Умбаров, И. А., Тураев, Х. Х., Аликулов, Р. В., Чориев, О. Э., & Эшмуродов, Х. Э. (2018). Кинетика окисления йодид-ионов в присутствии различных окислителей из подземных соленых вод. Universum: технические науки, (3 (48)), 41-44.
30. Умбаров, И. А., Тураев, Х. Х., Касимов, Ш. А., & Умбарова, М. И. (2017). Усовершенствование способа выделения элементного йода из абсорбентов. ILMİY AXBOROTNOMA, 5.
31. Умбаров, И. А., Тураев, Х. Х., Касимов, Ш. А., & Умбарова, М. И. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ВЫДЕЛЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНОГО ЙОДА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ.
32. Курбанов, Ш. Й., Умбаров, И. А., & Бабамуратов, Б. Э. (2022). ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЙОДА И ЙОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. In НАУКА И МОЛОДЁЖЬ: АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ (pp. 12-15).

33. Умбаров, И. А. (2021). Количественное Определение Содержания Йода В Гидротермальных Подземных Водах. CENTRAL ASIAN JOURNAL OF MEDICAL AND NATURAL SCIENCES, 2(6), 339-342.
34. Гелдиев, Ю. А., Тураев, Х. Х., Умбаров, И. А., Эшмуродов, Х. Э., & Джалилов, А. Т. (2021). СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ. Universum: химия и биология, (10-2 (88)), 78-81.
35. Эшанкулов, Х. Н., Тураев, Х. Х., Умбаров, И. А., & Джалилов, А. Т. (2021). ОРГАНИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА. Universum: технические науки, (7-3 (88)), 5-8.
36. Гелдиев, Ю. А., Тураев, Х. Х., Умбаров, И. А., & Джалилов, А. Т. (2021). СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ С МОЧЕВИНОЙ И ФОРМАЛЬДЕГИДОМ. Universum: химия и биология, (7-1), 95-98.
37. Umbarov, I. A., & Turaev, H. K. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES & RESEARCH TECHNOLOGY INVESTIGATION MECHANISMS AND KINETICS OF OXIDATION IODIDE IONS IN HYDROTHERMAL WATERS VARIOUS OXIDANTS.
38. Umbarov, I. A., & Turaev, H. K. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES & RESEARCH TECHNOLOGY STUDY OF IODINE DISTRIBUTION FORM IN AN ABSORBENT.
39. Умбаров, И. А., Тураев, Х. Х., Касимов, Ш. А., & Умбарова, М. И. (2017). Усовершенствование способа выделения элементного йода из абсорбентов. ILMIIY AXBOROTNOMA, 5.
40. Potaenko, K. D., Umbarov, J., Kulmatov, R. A., Turayev, N. Y., & Ishankhodjayev, S. (1999). The removal of iodine from underground salt water by the air desorption method. UZBEKSKII KHIMICHESKII ZHURNAL, (5/6), 92-94.
41. Kulmatov, R. A., Turaev, N. Y., Kenjaev, D., Tillaev, K., & Umbarov, I. (1999). Investigation of distribution and migration forms of toxic elements by complex radioactivation methods.
42. Kulmatov, R. A., Kenjaev, D. S., Umbarov, I., Tillaev, K., & Normuradov, B. (2001). The investigation of physic-chemical forms of toxic metals by activation analysis.
43. Умбаров, И. А., & Тураев, Х. Х. (2017). Потенциометрические исследования окисления ионов йода с нитрита натрия. Universum: технические науки, (12 (45)), 48-50.
44. Умбаров, И. А., & Тураев, Х. Х. (2017). КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД. In EUROPEAN RESEARCH: INNOVATION IN SCIENCE, EDUCATION AND TECHNOLOGY (pp. 8-11).
45. Умбаров, И. А., & Тураев, Х. Х. (2018). ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ СОЛЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД. Science Time, (2 (50)), 76-79.
46. Умбаров, И. А., & Тураев, Х. Х. (2018). Подземные воды как промышленное ценное сырье. Universum: технические науки, (1 (46)), 7-9.
47. Умбаров, И. А., & Тураев, Х. Х. (2019). Изучение элементного состава гидротермальных подземных соленых вод скважины" Каттакум-2" месторождения Хаудаг. Universum: химия и биология, (9 (63)), 9-12.