

**Сулаймонова З.А.**

старший преподаватель кафедры органической и физколлоидной химии  
Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан

**Наврузова М.Б.**

студент III курса факультета естественных наук  
Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан

**Чориева С.А.**

студент III курса факультета естественных наук  
Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

*Аннотация.* Из полученных DTG-термограмм наглядно видно, что наиболее существенные изменения массы для лиганда - производного ферроцена - бензоилгидразон ферроценоацетона ( $H_2L$ ) происходят при  $T_{d,max}=260$  °C, а для комплекса меди(II) аналогичная температура составляет – 180 °C.

**Ключевые слова:** лиганд, комплекс, термический анализ, дериватограмма

Термический анализ выполняли методами термогравиметрии (ТГ), термогравиметрии по производной (ТГП) и дифференциального термического анализа (ДТА) на комплексной термоаналитической установке «DERIVATOGRAPH» системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey фирмы «МОН» (Венгрия) в динамическом режиме со скоростью нагрева 8,8 град/мин в стационарной воздушной атмосфере в интервале температур от комнатной до 800°C в платиновых тиглях. Масса навесок составляла 40-100 мг. Инертное вещество – прокаленный оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ).

При выполнении количественных расчетов тепловых эндо- и экзоэффектов в качестве эталона для калибровки использовали бензойную кислоту ( $\Delta H_f = 141,9$  кДж/кг) [18-19].

На рис. 1-2 показаны экспериментальные кривые ДТА, ТГ и ТГП исходных веществ – лиганда  $H_2L$  (рис.1) и его комплекса  $CuL$  (рис. 2) [1,2]

Результаты термического анализа показывает, что термическое разложение бензоилгидразон ферроценоилацетона и его комплекса с ионами меди(II) ступенчато в несколько стадий с разложением веществ с одновременным выгоранием органической части молекулы и окислением продуктов разложения и формированием оксидов металлов.

Анализ деривотограмм комплексов ферроцена показал, что для всех соединений термическая деструкция органической части молекулы в интервале температур начинается с 100 °С и заканчивается 600 °С (табл.1). На кривых ДТА этот процесс отмечен рядом эндо- и экзоэффектов (рис. 1-2), обусловленных разрывом старых химических связей и образованием новых.

Рассмотрим термограммы лиганда  $H_2L$  (рис.1). На кривой ТГП в интервале температур от комнатной до 120°С можно видеть первую стадию (температурная область I на рис.1) потери масс. В начале первой стадии наблюдаются относительно умеренные изменения термических кривых (ДТА, ТГ, ТГП). Потери массы на первой стадии определяются из кривой ТГ и составляют 7,8% от исходной. Потери массы на данной стадии можно отнести к десорбционным процессам, когда несвязанные молекулы воды и растворителей покидают поверхностные и близкие к поверхности слои образца.

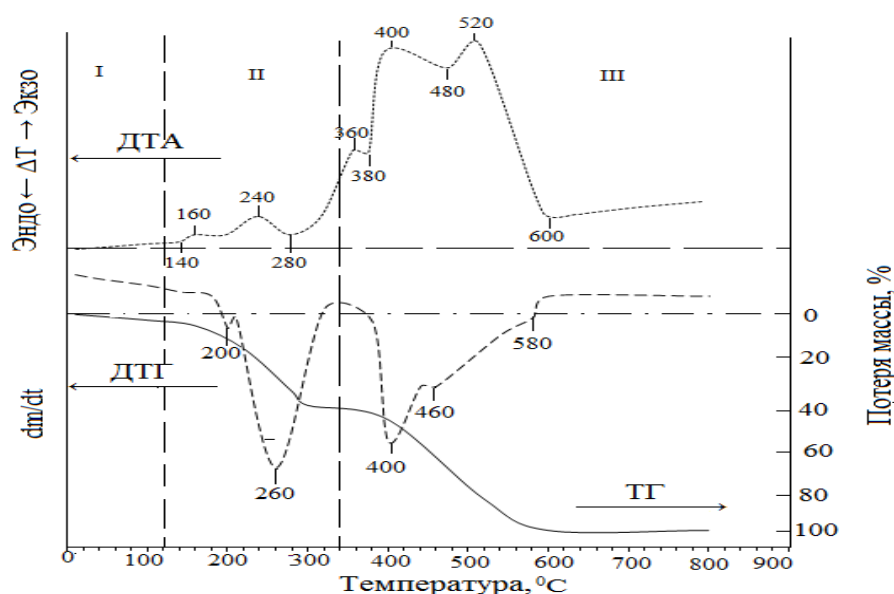


Рис. 1. Термограмма лиганда  $H_2L$ -бензоилгидразон ферроценоилацетона

Далее, по мере повышения температуры, на кривой ТГП обозначается вторая стадия потерь в интервале температур 120-340°C (температурная область II на рис.1). На термограмме лиганда в области 120-340°C обнаружены эндоэффекты, относящиеся к отщеплению ароматического радикала от молекулы лиганда с 31,4%-ной потерей. Следующие кривые с эндотермическим явлением происходят вследствие потери массы при разрушения дикетонных фрагментов при температуре 280°C. Участок теплового сканирования в отрезке температур 200 до 340°C на всех двух термограммах характеризуется очень резкими изменениями. Кривая ДТА имеет наивысший угол подъема, что указывает на стремительную интенсификацию термоокислительных процессов в этом температурном диапазоне. Именно в этом диапазоне кривая ТГ имеет крутое снижение, показывающее наличие максимального уменьшения массы лиганда, и тут же на кривой ТГП это отражается появлением интенсивного глубокого пика. Нижняя крайняя точка пика при 260°C соответствует максимальной скорости потерь массы. Вероятно, при этом происходит разрыв связей и окисление продуктов термолиза. Потери массы для второй стадии составляют 31,4%, основная часть которых приходится на вышеотмеченный интервал 200÷340°C. Интенсивность потерь явно превосходит таковую по сравнению с первой стадией.

Анализ данных термогравиметрии показал, что потери массы исследованных нами двух образцов в целом, происходят в три последовательные стадии (табл. 1).

Таблица 1

**Данные анализа параметров стадий термической деструкции  
исследованных образцов**

№	Наименование образца	Температурный интервал (по стадиям), °C	Величина потери массы, %	Температура максимальной скорости потери массы, °C
1	H <sub>2</sub> L	20-120	7,8	120
		120-340	31,4	200, 260
		340-600	59,4	400, 460
2	CuL	20-100	8,3	100
		100-220	20,1	180
		220-640	70,6	250, 320

Первая – в интервале температур от 20 до  $100\div 120^{\circ}\text{C}$ , связанная с удалением веществ (от 7,8 до 8,3% от исходной массы образца), поглощенных образцами в процессе адсорбции и абсорбции. Вторая – в области температур от  $100\div 120$  до  $220\div 340^{\circ}\text{C}$ , связана с разрушениями при окислительных реакциях, приводящих к потерям массы от 20,1 до 31,4%. Третья – в промежутке температур от  $220\div 340$  до  $600\div 640^{\circ}\text{C}$ , обусловленная потерями (59,4 $\div$ 70,6%), связанными с процессами горения [3].

Судя по кривой ТГП можно отметить, что вторая стадия не успев завершиться до конца, начинается следующая третья стадия. Это является следствием частичного взаимного перекрывания деструкционных процессов. В пользу такого утверждения указывает тот факт, что кривая ТГП после сильного пика при  $260^{\circ}\text{C}$  не успевает вернуться до исходного горизонтального уровня (штрих - пунктирная прямая горизонтальная линия) и при  $340^{\circ}\text{C}$  начинаются новые дополнительные потери массы, являющиеся следствием ряда процессов высокотемпературного разложения образца [4,5].

Третья стадия потерь охватывает интервал температур  $340\text{-}640^{\circ}\text{C}$  (температурная область III на рис.1). Она представляет собой сумму нескольких интенсивных процессов, максимальные точки которых выражены на кривой ТГП, среди которых можно отметить температуры при значениях 400, 460 и  $580^{\circ}\text{C}$ . Этот интервал температур на кривой ДТА отмечается соответственно экзотермическими эффектами с максимумами при 360, 400 и  $520^{\circ}\text{C}$ . Можно предположить, что при этом происходит окисление углерода и твердых продуктов разложения. Из данных кривой ТГ видно, что происходит полное термическое разложение образцов.

Отмечено, что для всех образцов характерно присутствие двух пиков: эндотермического ( $70,6\text{-}148,5^{\circ}\text{C}$ ) и экзотермического ( $285,1\text{-}313,1^{\circ}\text{C}$ ).

Иное термическое поведение наблюдается при нагревании комплекса CuL (рис.2).

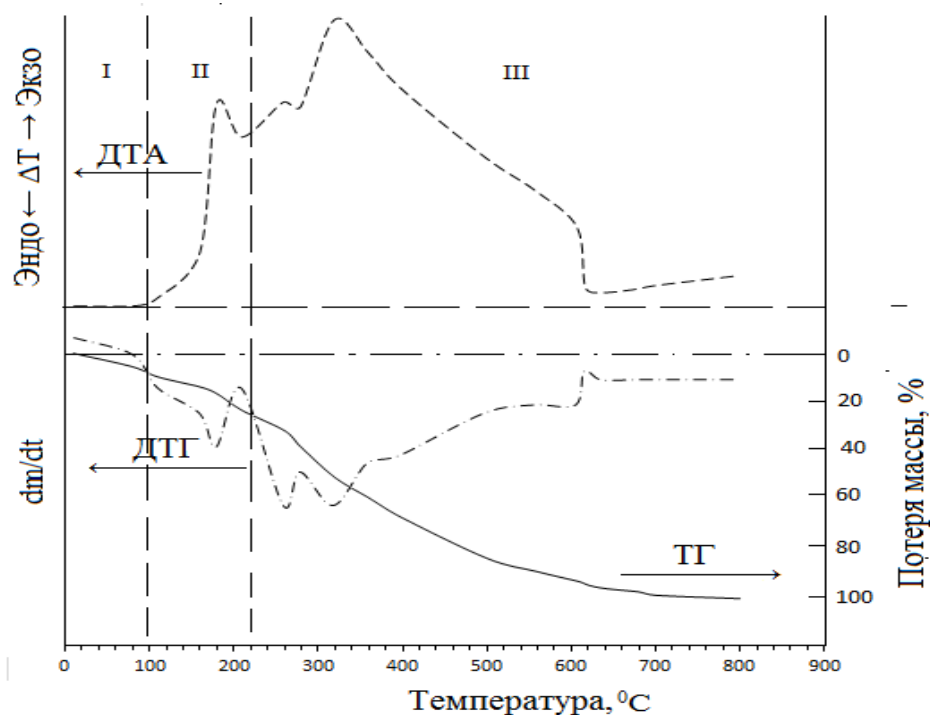


Рис. 2. Термограмма комплекса CuL

Судя по кривой ТГП термическое разложение комплекса происходит тоже в три стадии, но в отличии от лиганда  $H_2L$ , в других температурных интервалах:  $\Delta T_1=20\div 100^\circ C$ ,  $\Delta T_2=100\div 220^\circ C$ ,  $\Delta T_3=220\div 640^\circ C$  (табл. 1). Сравнение термограмм (ДТА) лиганда и комплекса показывает, что если окислительные, и в связи с ними деструкционные процессы лиганда наблюдаются в пределах  $160\div 520^\circ C$ , то для комплекса такое наблюдается в интервале значительно более низких температур, т.е  $100\div 340^\circ C$ . Во-вторых, интенсивность отмеченных процессов относительно ниже в случае комплекса.

#### Список источников:

1. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. – Ташкент: Фан. 1986 -198 с.
2. Турсунов М.А., Аvezов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Сулаймонова З.А., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов // Материалы Республиканской научно–практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100–летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014. С. 130-131.

3. Турсунов М.А., Аvezов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Сулаймонова З.А., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов // Материалы Республиканской научно–практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100–летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014. С. 130-131.
4. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Синтез лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами моно- и дикарбоновых кислот.- *Universum.*- Москва, 2020.- Выпуск: 3(69).-С.19-21.
5. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе конденсации производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот. *Научный вестник Наманганского государственного университета*, 2020.- Выпуск: 9.-С.58-63.
6. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Ачылова М.К. Синтез комплексов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот.- *Universum.*- Москва, 2021.- Выпуск: 1(79).-С.85-91.