

# **Синтез термоиндикаторов из системы $\text{Kat}^{n+}-[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ - органический лиганд - $\text{H}_2\text{O}$ и изучение их некоторых свойств**

**Ковалёв Артём Алексеевич, Съедин Денис Владимирович**

11 класс, Муниципальное общеобразовательное учреждение

«Средняя школа № 4 г. Макеевки», г. Макеевка, ДНР

Научный руководитель: Дробышев Евгений Юрьевич, МОУ «Средняя школа № 4 г.  
Макеевки», учитель химии



## Термоиндикаторы - вещества, изменяющие свою окраску при достижении определенной температуры

### Актуальность исследования:

- ✓ дешёвые и удобные материалы для фиксации температуры;
- ✓ доступность на рынке;
- ✓ наличие свойств к обратимости изменения окраски;
- ✓ простота в использовании;
- ✓ высокая точность;
- ✓ отсутствие сведений о термоиндикаторах, содержащих оксокатионы металлов в своем составе.

### Цель исследования:

изучение возможности получения термоиндикаторов, в системе  $Kat^{n+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}$  - органический лиганд -  $H_2O$ , и их некоторых свойств (где:  $Kat^{n+}$ :  $ZrO^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ )



<http://www.amazinginteriordesign.com/colour-changing-mug-that-smiles-as-you-pour-in-your-tea/>

## Задачи исследования:

- изучить научную литературу, о термоиндикаторах на основе изотионционатохромат-аниона;
- осуществить попытку синтеза термоиндикаторов, с использованием катионов :  $ZrO^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ; органических лигандов: диметилсульфоксида (ДМСО), капролактама (КПЛ).
- определить наличие термоиндикаторных свойств у полученных соединений, изучить их некоторые физические свойства.
- получить сведения о строении синтезированных веществ при помощи физических методов исследования.

**Объект исследования** – металлоорганические соединения, полученные из системы



**Предмет исследования** – процесс синтеза термоиндикаторов и изучение их некоторых свойств.

**Гипотеза исследования.** Можно предположить, что используя соли, содержащие оксо-катионы ванадила, цирконила, катионы железа, в синтезе термоиндикаторов на основе изотионционатохромат-иона, возможно получить новые соединения, проявляющие термоиндикаторные свойства.

# Термоиндикаторы

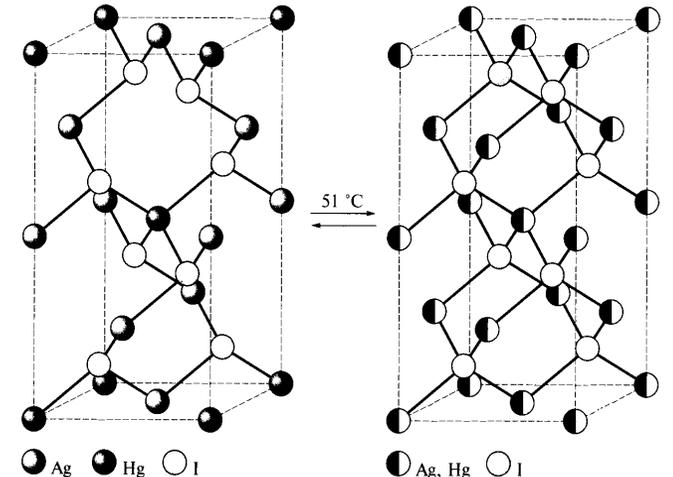
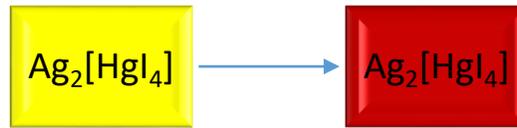
Изменение окраски при достижении определенной температуры

Изменение окраски при плавлении

Люминесцентные вещества, яркость свечения которых зависит от температуры

Обратимое изменение окраски

при полиморфизме



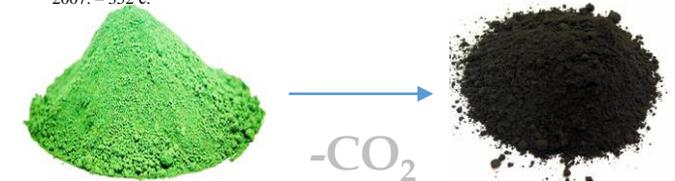
Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов]. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 352 с.

Частично обратимое изменение окраски

при выделении кристаллизационной воды



[https://ru.qwe.wiki/wiki/Cobalt\(II\)\\_chloride](https://ru.qwe.wiki/wiki/Cobalt(II)_chloride)

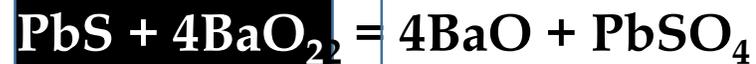


[https://ekb.truboproduct.ru/karbonat\\_nikelja/](https://ekb.truboproduct.ru/karbonat_nikelja/)

<https://chem.ru/oksid-nikelja-iiii.html>

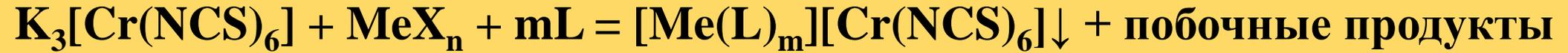
Необратимое изменение окраски

при выделении газов



при взаимодействии веществ

# Термоиндикаторы на основе гексаизотиоционатохромата (+3) - иона

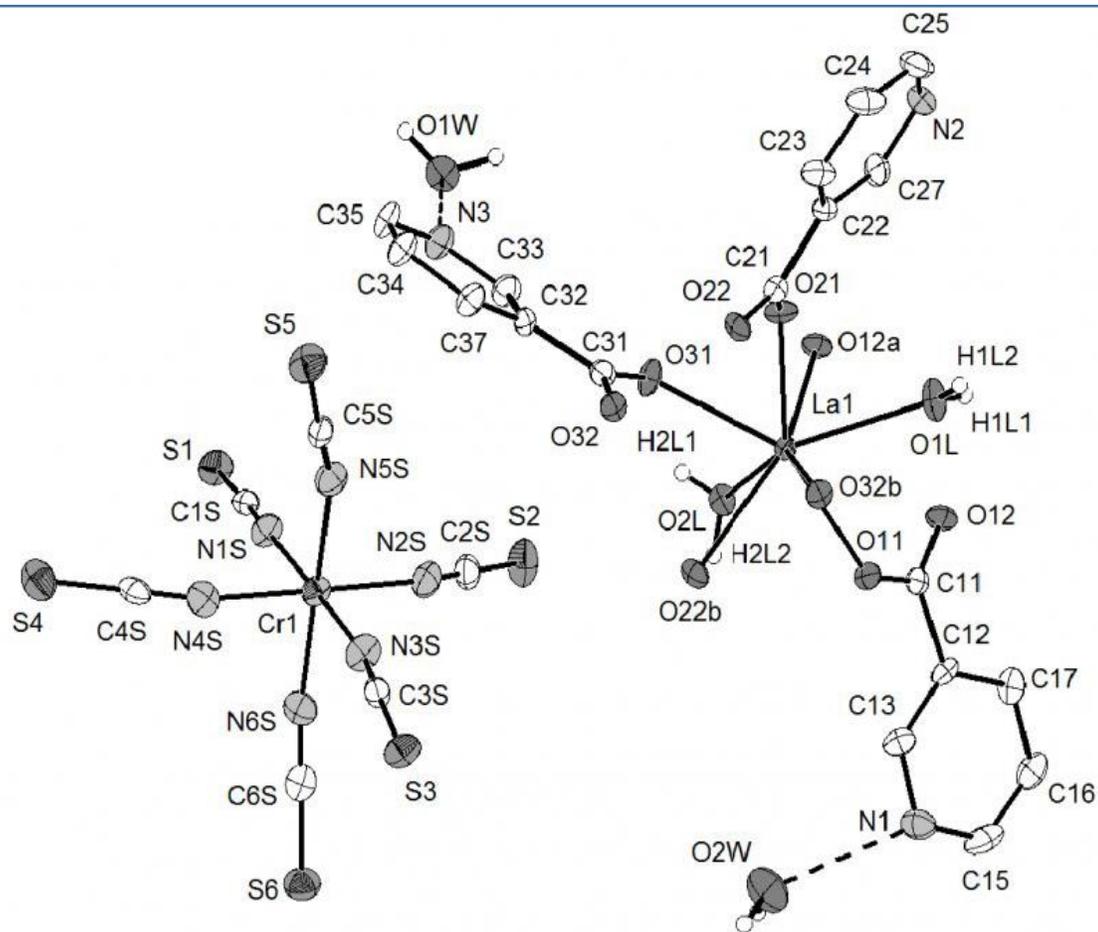


Me:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  
 $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$   
 $\text{Ln}^{3+}$  (Ln – лантаноид) и др.

L: диметилсульфоксид,  
диметилформамид, капролактам,  
никотиновая кислота,  
аминопиридины и др.

- ✓ образование при сливании растворов в виде осадка;
- ✓ простота выделения;
- ✓ обратимое изменение окраски;
- ✓ не растворимы в воде.

# Особенности строения

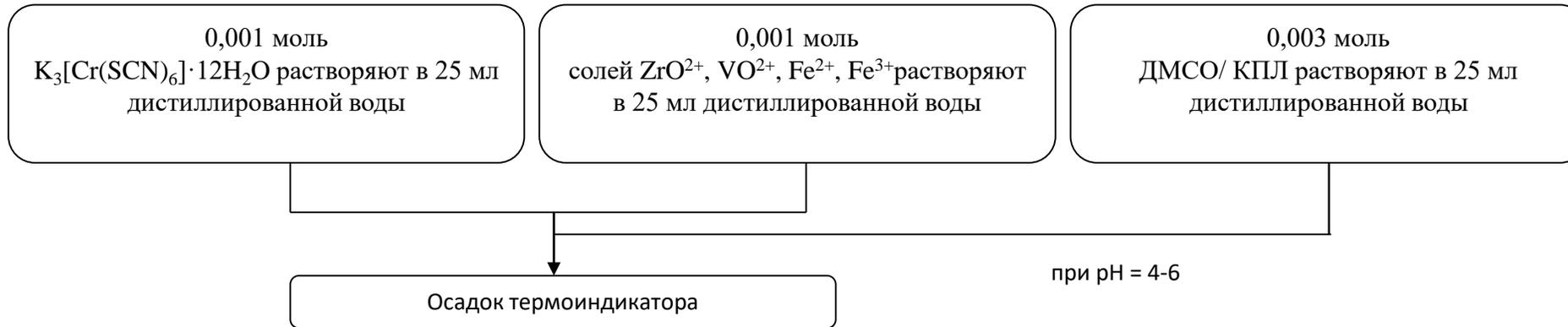


где:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCOO}$  – органический лиганд – никотиновая кислота

Черкасова, Е.В. Получение и сравнительная характеристика комплексных соединений на основе роданидных анионов хрома (III) [Текст] Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, И.П. Горюнова, И.В. Исакова и др.// Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2016. - № 1. – С. 160-163.

- ✓ катионы имеют полимерное цепочное строение;
- ✓ координация органических лигандов осуществляется через атом кислорода в катионах;
- ✓ межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи объединяют полимерный катион, гексаизотиоционатохромат (+3) – анион и гидратированные молекулы воды;
- ✓ наличие водородных связей в составе катиона сказывается на строении цепочечных структур;
- ✓ большинство соединений кристаллизуются в триклинной или моноклинной сингонии.

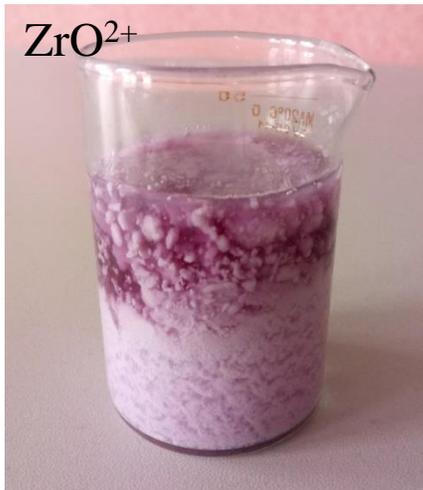
# Синтез термоиндикаторов



$ZrO^{2+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}-KPL-H_2O$



$ZrO^{2+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}-DMSO-H_2O$



Препараты, содержащие катионы  $VO^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  получить не удалось.

При сливании растворов, осадок не образовывался.



$Fe^{3+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}-KPL-H_2O$



$Fe^{3+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}-DMSO-H_2O$

Обратимые биметаллические термоиндикаторы/ Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина// Пат. 2301974 Российская Федерация: МПК51 G01R 11/12; заявитель и патентообладатель Кузбас. гос. техн. ун-т. - №2005139906/28; заявл. 20.12.05; опубл. 27.06.2007, Бюл. №18. – 3с.

# Изучение растворимости

**Методика:** для определения растворимости отбирали навески синтезированных термоиндикаторов массой по 0,01 г, помещали их в пробирки и приливали по 2 мл следующих растворителей:

**вода, этанол, ацетон, бутилацетат (Бу-Ас), диметилсульфоксид (ДМСО), бензол, тетрахлорметан (ТХМ).**

Смеси перемешивали и фиксировали растворение вещества визуально. Опыты проводили при 25°C.

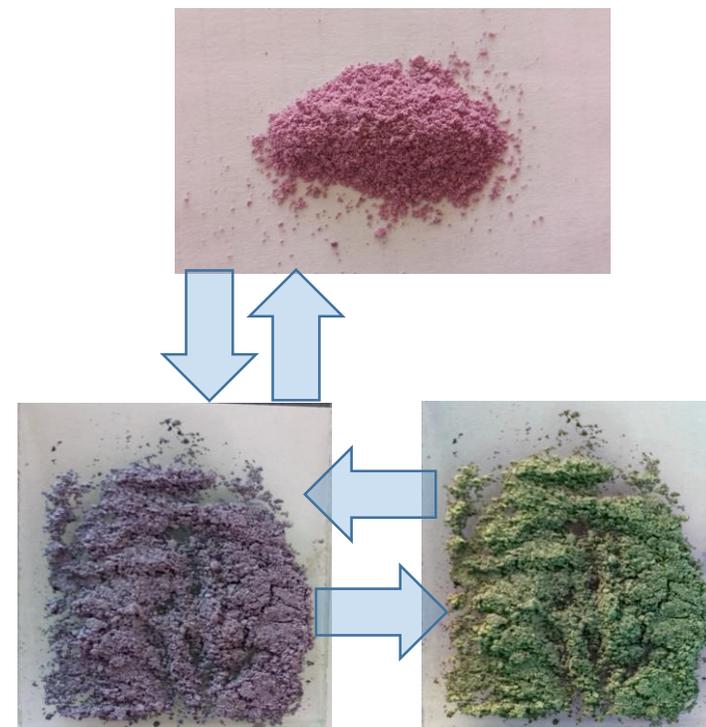
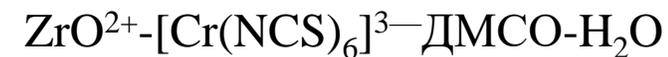
	Вода	Этанол	Ацетон	Бу-Ас	ДМСО	Бензол	ТХМ
$ZrO^{2+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}$ -ДМСО- $H_2O$	-	-	+	+	+	-	-
$ZrO^{2+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}$ -КПЛ- $H_2O$	-	-	+	+	+	-	-
$Fe^{3+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}$ -ДМСО- $H_2O$	-	-	-	-	-	-	-
$Fe^{3+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}$ -КПЛ- $H_2O$	-	+	+	+	+	-	-

Где: «+/-» – вещество растворяется / не растворяется

# Поведение при нагревании

**Методика:** небольшое количество препарата термоиндикатора помещали в стеклянный капилляр и погружали в прибор для определения температуры плавления. Момент изменения окраски и образования первой жидкой капли расплава вещества, фиксацию значений соответствующих температур производили при помощи лупы.

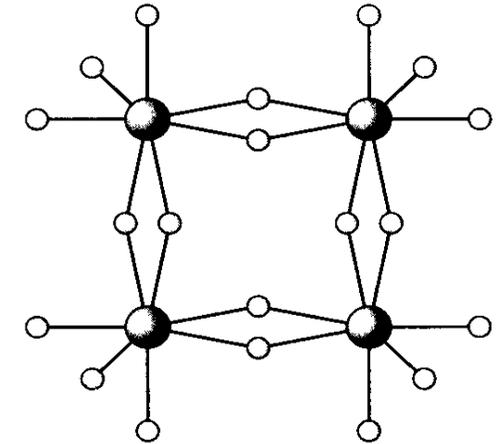
	$t_{\text{изм. окр, } ^\circ\text{C}}$	$t_{\text{пл, } ^\circ\text{C}}$
$\text{ZrO}^{2+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{-DMCO-H}_2\text{O}$	84-85 (изменение окраски с сиреневой на зеленую)	90-91
$\text{ZrO}^{2+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{-KPL-H}_2\text{O}$	76-77 (изменение окраски с сиреневой на зеленую)	85-86
$\text{Fe}^{3+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{-DMCO-H}_2\text{O}$	90-91 (изменение окраски с коричневой на черную)	94-95
$\text{Fe}^{3+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{-KPL-H}_2\text{O}$	59-60 (изменение окраски с коричневой на черную)	69-70



# ИК-спектроскопия

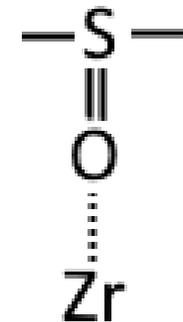
Образцы, содержащие ДМСО

Область колебаний, см <sup>-1</sup>	Проявление	Соответствие
2100-2000	Широкая полоса	Валентные колебания группы атомов N=C=S (ассимметрические)
950-900	Полоса средней интенсивности	Валентные колебания группы атомов N=C=S (симметрические)
490-480	Узкая полоса слабой интенсивности	Деформационные колебания группы атомов N=C=S
1000-980	Полоса высокой интенсивности	Валентные колебания группы S=O
730-700	Полоса слабой интенсивности	Валентные колебания группы C-S
3450-3300	Широкая интенсивная полоса	Валентные колебания группы O-H (катион цирконила)



Строение катиона цирконила  
[Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8+</sup>

Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов]. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 352 с.



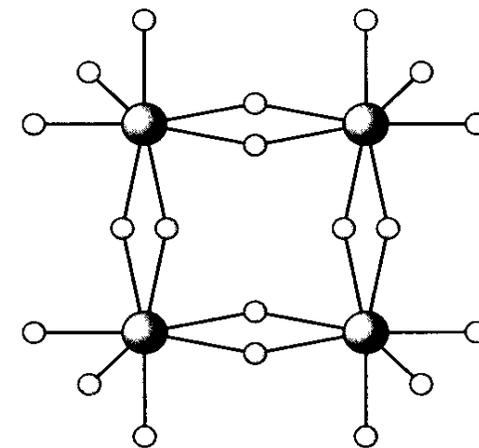
Частота валентных колебания группы S=O для ДМСО - 1055 см<sup>-1</sup>,

Частота валентных колебаний группы атомов C-S для ДМСО - 695 см<sup>-1</sup>.

# ИК-спектроскопия

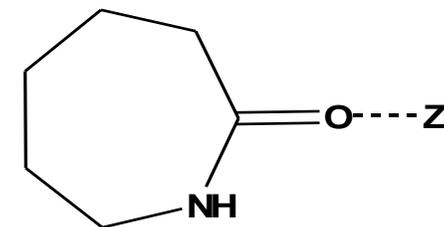
Образцы, содержащие КПЛ

Область колебаний, см <sup>-1</sup>	Проявление		Соответствие
2100-2000	Интенсивная полоса	широкая	Валентные колебания группы атомов N=C=S (ассимметрические)
950-900	Полоса интенсивности	средней	Валентные колебания группы атомов N=C=S (симметрические)
490-480	Узкая полоса интенсивности	слабой	Деформационные колебания группы атомов N=C=S
1630-1625	Интенсивная полоса	широкая	Валентные колебания группы C=O
3360-3300	Интенсивная полоса	широкая	Валентные колебания группы N-H Наложение с валентными колебаниями группы O-H (в катионе цирконила)



Строение катиона цирконила  
[Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8+</sup>

Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов]. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 352 с.



Частота валентных колебания группы C=O для КПЛ - 1652 см<sup>-1</sup>

Продан Д.Н. Получение и ИК-спектроскопическое исследование двойных комплексных солей лантаноидов (III) тиоцианатным анионом хрома (III) / [Текст] Д.Н. Продан, Е.В. Черкасова // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. - №2(118). – Том XXV. – С. 55-59.

# Выводы

1. Изучена литература о классификации и свойствах термоиндикаторов.
2. Синтезированы соединения из систем:  $\text{ZrO}^{2+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{КПЛ-H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{ДМСО-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}^{3+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{КПЛ-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}^{3+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{ДМСО-H}_2\text{O}$ .
3. Изучена способность к растворению синтезированных соединений.
4. Установлены температуры изменения окраски и плавления соединений. Все соединения проявляют обратимые термоиндикаторные свойства (изменение окраски с сиреневой на зеленую).
5. Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие отдельных функциональных групп в составе полученных веществ.

**Спасибо за внимание!**