

Синтез термоиндикаторов из системы $\text{Kat}^{n+}-[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ - органический лиганд - H_2O 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+})

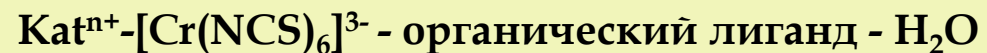


<http://www.amazinginteriordesign.com/colour-changing-mug-that-smiles-as-you-pour-in-your-tea/>

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

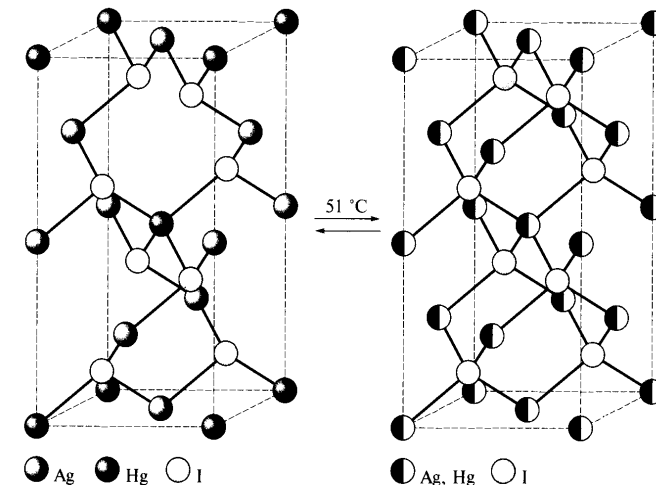
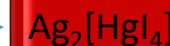
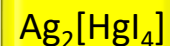
Изменение окраски при достижении определенной температуры

Изменение окраски при плавлении

Люминесцентные вещества, яркость свечения которых зависит от температуры

Обратимое изменение окраски

при полиморфизме



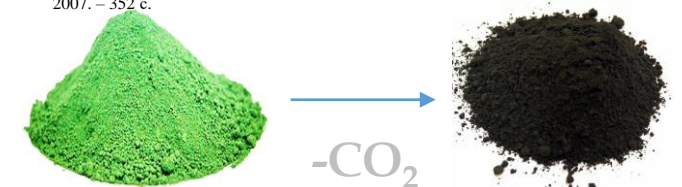
Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов]. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 352 с.

Частично обратимое изменение окраски

при выделении кристаллизационной воды



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



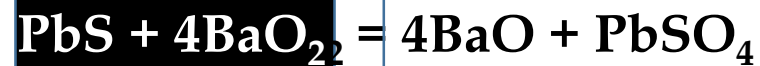
https://ekb.truboproduct.ru/karbonat_nikelja/

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

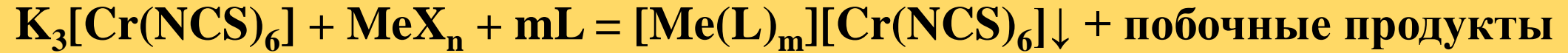
Необратимое изменение окраски

при выделении газов

при взаимодействии веществ



Термоиндикаторы на основе гексаизотиоционатохромата (+3) - иона

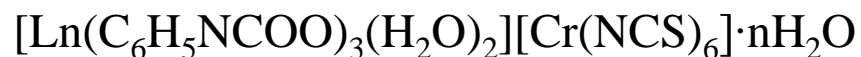
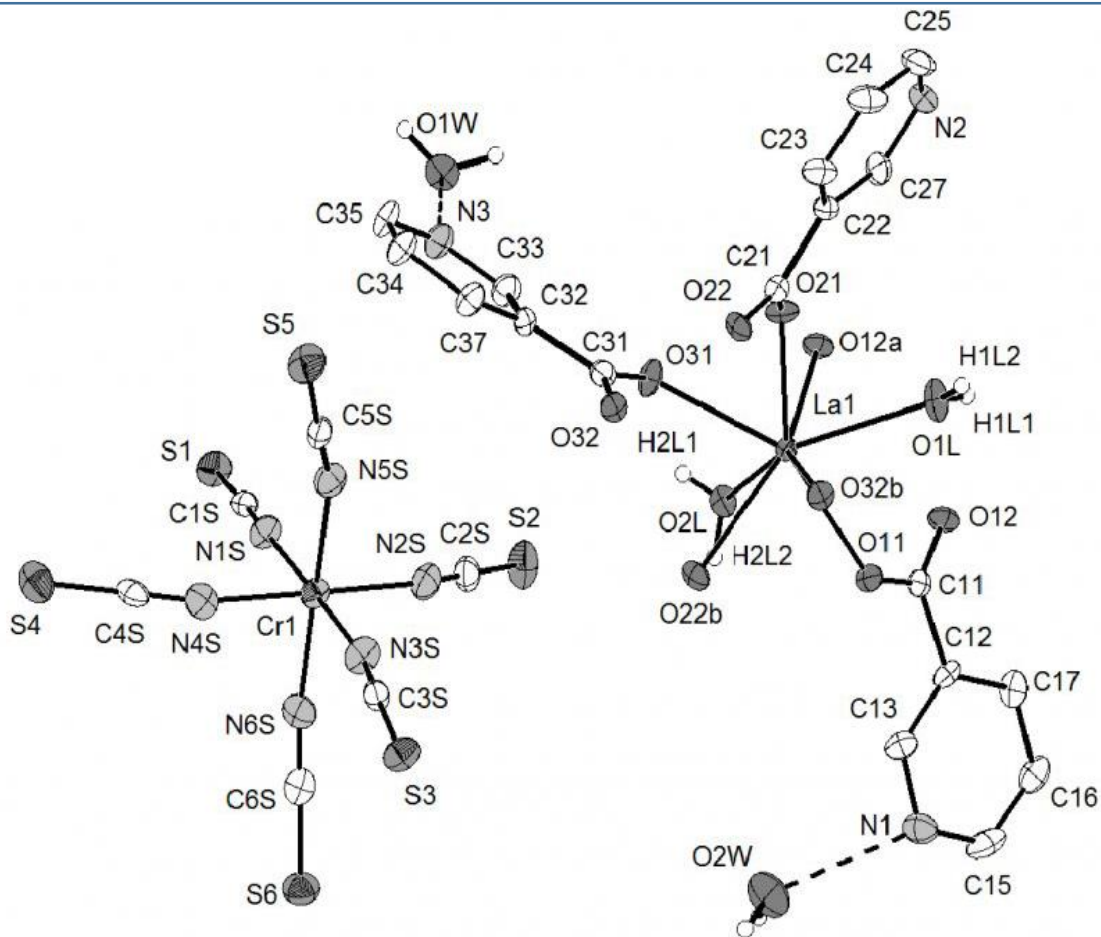


Me: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ,
 Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}
 Ln^{3+} (Ln – лантаноид) и др.

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

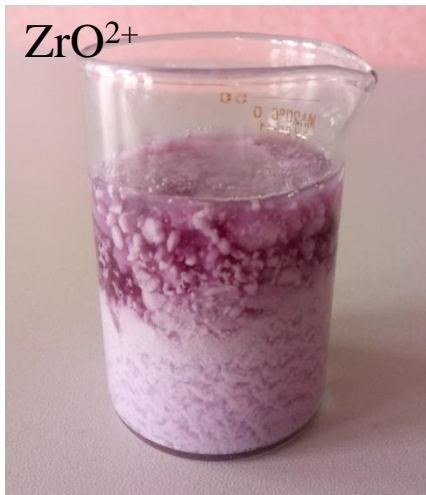
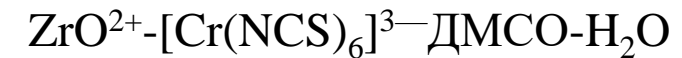
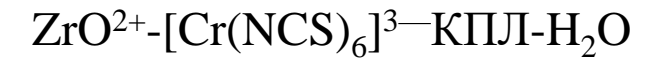
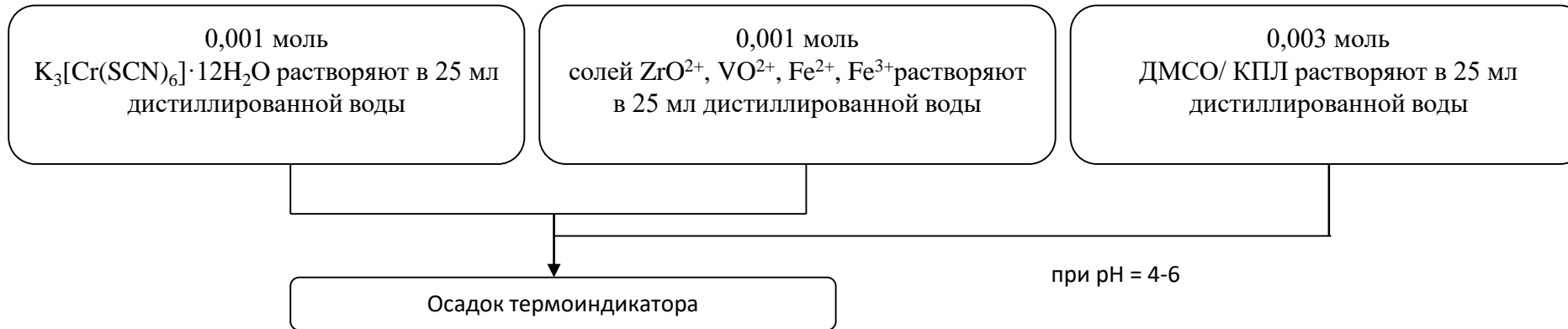


где: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCOO}$ – органический лиганд – никотиновая кислота

- ✓ катионы имеют полимерное цепочечное 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.

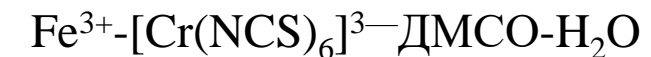
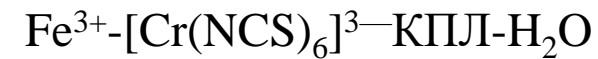
Черкасова, Е.В. Получение и сравнительная характеристика комплексных соединений на основе роданидных анионов хрома (III) [Текст] Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, И.П. Горюнова, И.В. Исакова и др.// Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2016. - № 1. – С. 160-163.

Синтез термоиндикаторов



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

При сливании растворов, осадок не образовывался.



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.

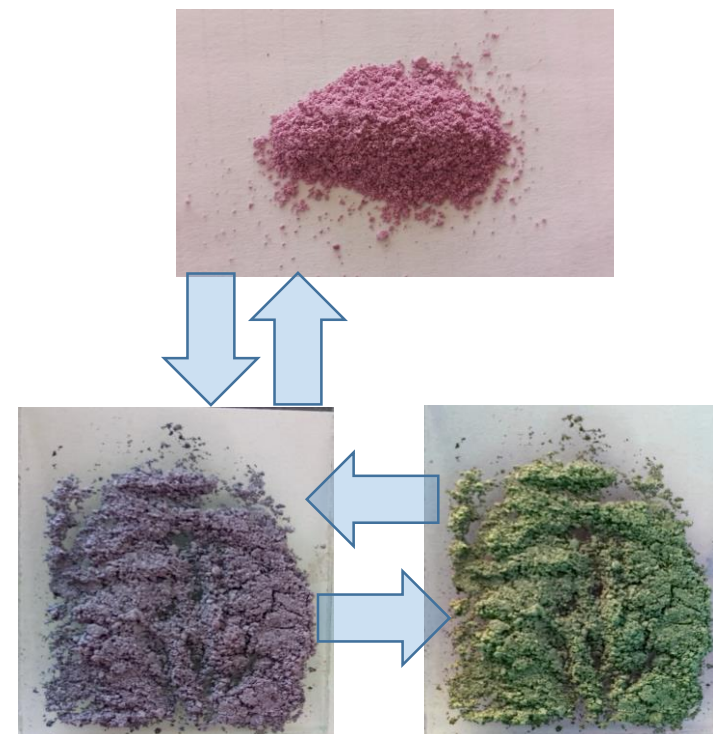
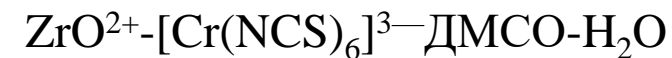
	Вода	Этанол	Ацетон	Бу-Ас	ДМСО	Бензол	ТХМ
$ZrO^{2+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}$ -ДМСО- H_2O	-	-	+	+	+	-	-
$ZrO^{2+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}$ -КПЛ- H_2O	-	-	+	+	+	-	-
$Fe^{3+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}$ -ДМСО- H_2O	-	-	-	-	-	-	-
$Fe^{3+}-[Cr(NCS)_6]^{3-}$ -КПЛ- H_2O	-	+	+	+	+	-	-

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.

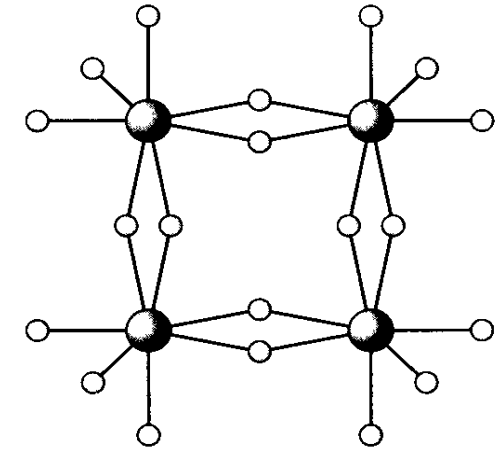
	$t_{\text{изм. окр, }^{\circ}\text{C}}$	$t_{\text{пл, }^{\circ}\text{C}}$
$\text{ZrO}^{2+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{-DMCO-H}_2\text{O}$	84-85 (изменение окраски с сиреневой на зеленую)	90-91
$\text{ZrO}^{2+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{-KPL-H}_2\text{O}$	76-77 (изменение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

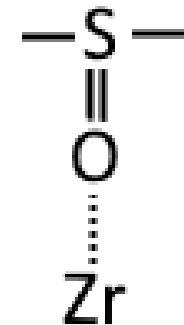
Образцы, содержащие ДМСО

Область колебаний, см ⁻¹	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
[Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺

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.



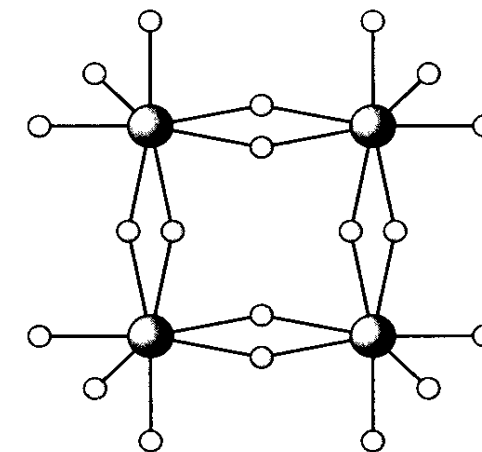
Частота валентных колебания группы S=O для ДМСО - 1055 см⁻¹,

Частота валентных колебаний группы атомов C-S для ДМСО - 695 см⁻¹.

ИК-спектроскопия

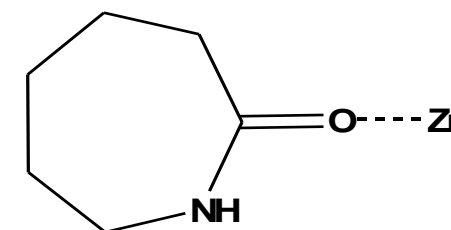
Образцы, содержащие КПЛ

Область колебаний, см ⁻¹	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
[Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺

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⁻¹

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: $\text{ZrO}^{2+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{-КПЛ-Н}_2\text{О}$, $\text{ZrO}^{2+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{-ДМСО-Н}_2\text{О}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{-КПЛ-Н}_2\text{О}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}\text{-ДМСО-Н}_2\text{О}$.
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!