



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
КАФЕДРА ХИМИИ, ЭКОЛОГИИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

Органические и неорганические термохромные соединения

Выпускная квалификационная работа
по направлению 44.03.05 – «Педагогическое образование»
Направленность программы бакалавриата
«Химия. Биология»

Проверка на объем заимствований
90,58 % авторского текста

Работа рекомендована к защите
рекомендована/не рекомендована

« 26 » мая 2017 г.
зав. кафедрой Химии, экологии и МОХ
Сычев В. А.

Выполнила:
Студентка группы ОФ 501/064-5-1
Ярина Екатерина Арнольдовна

Научный руководитель:
заслуженный учитель РФ
Меньшиков Владимир
Владимирович

Челябинск
2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ТЕРМОХРОМИЗМ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	7
1.1 Общее определение и понятие	7
1.2 Поглощение света	9
1.3 Термохромизм в газовой фазе $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$	12
1.4 Рубин и некоторые соединения ртути и серебра	14
1.5 Термохромизм в растворе неорганических материалов	16
1.6 Термохромизм металлорганических соединений	17
1.7 Spiрогетероциклические соединения и связанные соединения	21
1.8 Биантроны	23
1.9 Термохромизм в полимерах	24
1.10 Сравнение классов термохромных соединений	29
Выводы по первой главе	31
ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ТЕРМОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ДЕМОНСТРАЦИЯ ТЕРМОХРОМНЫХ СВОЙСТВ	33
2.1 Термохромные неорганические соединения	33
2.1.1 Термохромные соединения M_2HgI_4 ($\text{M}=\text{Cu(I),Ag(I)}$) и HgI_2	34
2.1.2 Термохромизм оксида цинка	36
2.2 Термохромные комплексные соединения	38
2.2.1 Термохромное соединение бис(диэтиламмоний) тетрахлорида меди(II)	38
2.2.2 Термохромное соединение бис(диэтиламмоний)тетрахлорид никеля(II)	39
2.2.3 Люминисцентный термохромизм кластера $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Пиридин})_4$	40
2.2.4 Синтез комплекса $[\text{Cu}(\text{N,N-диэтилендиамин})_2](\text{NO}_3)_2$	43
2.2.5 Квазиобратимые термохромные соединения	45
2.2.6 Синтез хлорида гексаамминокобальта (III) (Лутеохлорид) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	47

2.2.6 Синтез комплекса иодида тетраамминамеди (II).....	48
2.3 Термохромные органические соединения	49
2.3.1 Получение и демонстрация термохромных свойств холестерилацетата	49
2.3.2 Демонстрация термохромных свойств фенолфталеина.....	52
2.4 Термохромные полимеры.....	55
2.4.1 Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии термохромных соединений	55
2.4.2 Термохромизм гексакарбонил хрома	57
Выводы по второй главе	58
ГЛАВА 3. Использование термохромных материалов во внеурочной работе по химии	59
Выводы по третьей главе.....	66
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	68
ПРИЛОЖЕНИЕ	76

ВВЕДЕНИЕ

Великий русский ученый Д.И. Менделеев в свое время отметил: «Наука начинается с тех пор, как начинают измерять». Проблема измерения температуры с помощью термохромных соединений находится в числе самых актуальных в современной измерительной технике. Температура стала метрикой многих процессов энергетики, металлургии, машиностроения и других отраслей промышленности и даже бытовой жизни. Поэтому вопросы, связанные с совершенствованием существующих способов и введением в практику новых методов измерения температуры приобретают всё большее значение. [1]

Термохромные вещества, которым посвящено данное исследование, довольно часто применяются для изучения тепловых процессов. Метод индикации температуры с помощью термохромных покрытий является достаточно простым, но при этом действенным, и имеет ряд неоспоримых достоинств. Одним из главных является большое количество способов и методов при измерениях.

В связи с тем, что методы применения термохромных веществ довольно разнообразны, и к тому же постоянно обнаруживаются все новые и новые возможности их использования, изучение подобных веществ и процессов в нынешнее время ведется достаточно интенсивно. В этом и заключается **актуальность** нашего исследования.

При выполнении выпускной квалификационной работы мы руководствовались следующей **целью** – изучение явления термохромизма и получение некоторых термохромных соединений.

Цель исследования предопределила решение следующих **задач**:

- Провести анализ литературных источников по явлению термохромизм;

- Осуществить синтез некоторых термохромных соединений;
- Адаптировать методики получения для обычной лаборатории;
- Разработать план внеурочной работы, связанной с использованием термохромных материалов.

Объект исследования – явление термохромизма.

Предмет исследования – некоторые реакции, протекающие при действии на вещества температуры и сопровождающиеся изменением окрасок веществ.

Теоретико-методологическая основа исследования. Основными методами, которые использовались нами в данной работе стали экспериментальный, с помощью которого мы проводили синтезы термохромных соединений, а также частично-поисковый.

Гипотеза: Мы предположили, что при условии активного изучения, термохромные вещества могут использоваться во многих процессах энергетики, металлургии, машиностроения и других отраслях промышленности. Достаточно часто в обычных химических лабораториях отсутствует специализированное оборудование для изучения тепловых процессов, поэтому мы предполагаем, что термохромные вещества могут помочь в исследованиях без надлежащего оборудования.

Достоверность и обоснованность результатов. Исследованные термохромные соединения и все предлагаемые методики демонстрации были проверены в условиях химической лаборатории ВУЗа.

Апробация. Предлагаемые методики синтеза и демонстрации термохромизма были опробованы в ходе факультативных занятий со школьниками-олимпиадниками.

Структура работы. Исследование состоит из введения, трех глав, 24 параграфов, заключения, списка литературы и приложений. В первой главе содержится литературный обзор источников, посвященных понятию «термохромизм» и влиянию температуры на изменение строения термохромных веществ. Во второй главе приводятся схемы получения

термохромных веществ, синтезированных нами, обсуждаются результаты и демонстрации свойств термохромных соединений. В третьей главе представлена разработка внеурочного мероприятия по химии, с использованием термохромных соединений.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ЯВЛЕНИЯ ТЕРМОХРОМИЗМА

1.1. Общее определение и понятие

Впервые систематическое исследование явления термохромизма было рассмотрено Хьюстоном в 1871 году [56]. Он изучил ряд твердых веществ путем нагревания их на медных проволоках над горелкой Бунзена, и описал только такие соединения, изменения, цвета которых было полностью обратимым.

Дж. Дэй в 1963 году [31] опубликовал основной обзор по термохромизму и дал ему точное определение. **Термохромизм** – это обратимое изменение цвета при нагревании или охлаждении. Другие важные публикации были последовательно опубликованы Витри (1969), Дж. Дэй (1979) и Сидки (1983). [31,36,37]

Для практических целей более удобно разделить термохромные явления на две группы:

- 1) Обратимый термохромизм
- 2) Необратимый термохромизм.

Во многих случаях термохромные явления более или менее тесно связаны с другими видами «хромов» или «хромотропными явлениями», то есть с изменениями цвета, вызванными внешними воздействиями. В таблице 1 указаны основные хромотропные явления.

Таблица 1

Виды хромотропных явлений

Хромотропные явления	Воздействие
1	2
Термохромия	При действии температуры
Хемохромия	При действии химических реагентов
Сольватохромия	При смене растворителя

1	2
Механохромия	При деформационных нагрузках
Электрохромия	При пропускании различных видов тока
Пьезохромия	Под действием давления
Фотохромия	Под воздействием электромагнитного излучения

Термохромные явления могут наблюдаться в твердых телах, жидкостях, растворах и газах. В таблице 2 можно ознакомиться с некоторыми термохромными соединениями.

Таблица 2

Термохромные соединения

Неорганический пигмент	Переход цвета	Температура (°C)
1	2	3
$\text{Ni}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый → серый	~120
$\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot 2(\text{пирин})$	Зеленый → желтый	~135
	Желтый → черный	~220
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	Желтый → черный	140-160
$\text{Co}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фуксия → ярко-синий	~140
	Ярко-синий → серый	~500
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{PO}_4$	Желтый → синий	~200
$(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$	Желтый → серый	~200
$\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{P}_2\text{O}_7$	Фиолетовый → белый	~400
$\text{Ag}_2(\text{HgI}_4)$	Желтый ↔ оранжевый	~50
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый ↔ пурпурный	~75

1	2	3
HgI ₂	Красный ↔ желтый	~127
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂] ₂ CuCl ₄	Зеленый ↔ желтый	50
Cu ₄ I ₄ (Пиридин) ₄	Желтый ↔ фиолетовый	-196
VO ₂	Белый ↔ желтый	165

1.2 Поглощение света

Окрашивание вещества из-за поглощения света происходит, если вещество поглощает свет в видимом диапазоне, который составляет около 400-750нм [8].

Посредством поглощения света материя преобразуется в возбужденное состояние, разность энергий которого с начальным состоянием совпадает с энергией поглощенного светового фотона. Поскольку материя имеет дискретные энергетические уровни, поглощаются только определенные длины волн света.

Уровни энергии молекул включают различные состояния вращательной, колебательной и электронной энергии. Энергия фотонов видимого света соответствует разности энергий между различными энергетическими уровнями электронов. Таким образом, поглощение видимого света обычно приводит к изменениям электронной конфигурации молекул.

Часть молекулы, ответственная за поглощение видимого света, называется хромофорной группой. В термохромных материалах хромофорные группы генерируются или модифицируются температурой. Примерами являются открытие лактонового кольца лейкокрасителей или изменений в лигандном поле комплексов.

Воспринимаемый цвет материала, освещенного белым светом, дополняет цвет света, который поглощает материал. Например, материал, поглощающий фиолетовый свет, выглядит желтым.

Дополнительные цвета можно легко получить из цветового круга. Первое цветовое колесо было разработано сэром Исааком Ньютоном в 1666 году. С тех пор многочисленные вариации цветового круга были разработаны учеными и художниками. Цветовое колесо с шестью полями, основанное на модели RYB, показано на рис. 1. Цветовое колесо отображает различные цветовые оттенки вокруг круга таким образом, что дополнительные цвета противоположны друг другу.

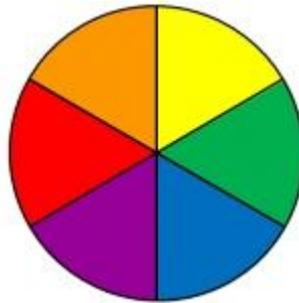


Рис. 1 Цветовое колесо с шестью цветовыми полями на основе модели RYB.

Цвета, противоположные друг другу, дополняют друг друга.

Если материал имеет более чем одну полосу поглощения в видимом диапазоне, имеет место субтрактивное смешение цветов, которое аналогично смешиванию цветов двумя материалами, каждый из которых поглощает на одной из соответствующих длин волн. Цветовая модель для описания субтрактивного смешения цветов – это модель RYB (рис.2).

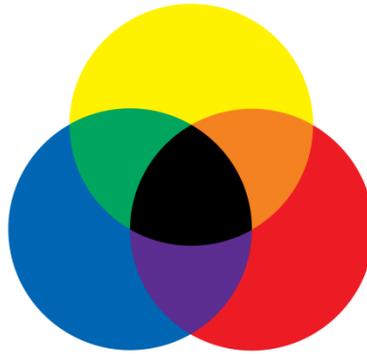


Рис. 2 Субтрактивное смешение цветов в соответствии с моделью RYB.

В модели RYB красный, желтый и синий цвета определяются как основные цвета. Все остальные цвета формируются комбинацией трех основных цветов. Вторичные цвета получают смешиванием двух основных цветов, третичных цветов путем смешивания первичного и вторичного цветов и т. д. Смешение всех основных цветов (вторичные цвета, третичные цвета и т. д.) друг с другом приводит к черному цвету. Другие цветовые модели используют одну и ту же концепцию, но начинаются с разных наборов основных цветов, таких как голубой, пурпурный и желтый. Система измерения цвета, которая определяет цвета, не зависящие от их создания, и независимо от устройства, на котором они отображаются, является цветовым пространством $L^*a^*b^*$, заданным CIE в 1976 году. Оно описывает все цвета, воспринимаемые человеческим глазом. И предназначен для имитации нелинейного ответа глаза. Преимущество цветового пространства $L^*a^*b^*$ заключается в том, что он полностью разделяет цветность и яркость. Пока параметр L^* определяет яркость, параметры a^* и b^* определяют цветность. L^* может изменяться от 0 (черный) до 100 (белый). Оба, a^* и b^* являются цветами-оппонентами. Оси a^* имеют конечные точки красный (100) и зеленый (-150), а оси b^* – желтый (150) и синий (-100). Перцепционная однородность цветового пространства $L^*a^*b^*$ достигается за счет различного масштабирования

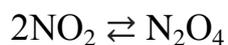
осей цвета. Одинаково отдаленные цвета в цветовом пространстве $L^*a^*b^*$ соответствуют одинаково визуальным различиям.

1.3 Термохромизм в газовой фазе $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$

Термохромизм может наблюдаться в твердом, жидком и газовом состоянии. Примером термохромизма в газовой фазе служат соединения оксида азота (диоксид NO_2 и его димер N_2O_4)[27].

Запечатанный в стеклянной трубке NO_2 опускают в химический стакан, содержащий горячую воду, газ приобретает коричневый цвет и становится темнее. С другой стороны, когда запечатанная трубка погружена в химический стакан с измельченным льдом, цвет сразу же исчезает и остается лишь слегка желтоватым. Эти изменения могут повторяться так часто, как хотелось бы.

В настоящее время установлено, что эти изменения обусловлены сдвигами в равновесии диссоциации ассоциаций следующим образом:



Коричневый Бесцветный

NO_2 представляет собой V-образную молекулу, как показано в (а) на рисунке 3. В изображении валентной связи он описывается как резонансный гибрид (b):

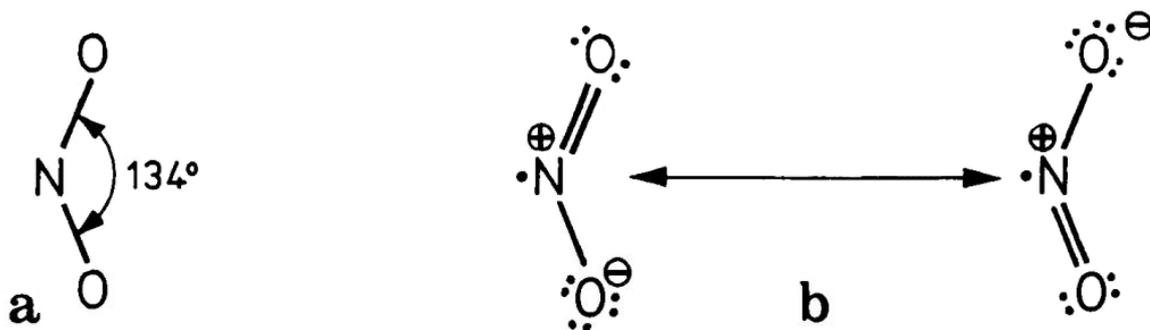


Рис. 3 Резонансные структуры NO_2

В методе молекулярных орбиталей можно представить, что все атомы N и O sp^2 -гибридизуются с образованием одной σ -связи и пяти несвязывающихся sp^2 -орбиталей (один из N и два из каждого O).

17 валентных электронов в NO_2 распределены между орбиталями так, что образуются самые сильные связи между N и O, и максимально возможное количество электронов локализовано вокруг более электроотрицательных атомов O. Эти условия выполняются когда все орбитали заняты парами электронов, за исключением сильно неустойчивой антисвязывающей орбитали, и одиночной пары орбитали на атоме N, который занят однократно.

Нечетный электрон расположен на центральном атоме N. Коричневый цвет NO_2 , по-видимому, связан с существованием этого электрона. Это, по сути, связано с очень широкой и тонко расщепленной полосой поглощения, которая охватывает почти всю видимую область.

Достаточно слабой димеризации, чтобы полностью погасить характерный коричневый цвет и широкую полосу NO_2 . Резкое изменение спектра, связанное с легким взаимопревращением N_2O_4 и NO_2 , что приводит к наблюдаемому явлению термохромизма.

Термохромизм возможен не только в газовой фазе, но и в жидком и твердом состоянии. В твердом состоянии все молекулы NO_2 находятся в димерной форме. Однако они уже начинают диссоциировать при температуре плавления ($-11,2^\circ C$), становясь бледно-желтой жидкостью, содержащей около 0,01% NO_2 . Это значение увеличивается почти в десять раз при переходе к точке кипения ($21,15^\circ C$), где жидкость красновато-коричневая. Диссоциация продолжает возрастать в газовой фазе, пока она не достигнет максимума при $140^\circ C$. Такое же равновесие наблюдается и в некоторых органических растворителях. Однако было обнаружено, что константы равновесия димеризации, в растворителях, намного больше, чем в газовой фазе, в зависимости от полярности растворителя (примерно в 3 раза больше в циклогексане и CCl_4 , и несколько меньше в CH_3CN -

ацетонитриле). Газофазное равновесие, естественно, смещается на сторону N_2O_4 путем увеличения давления (по принципу Ле-Шателье-Брауна), так что можно сказать, что смесь $NO_2-N_2O_4$ представляет собой не только термохромную систему, но также сольватохромную и пьезохромную.

Cl_2 и Br_2 являются термохромными. Их цвета исчезают при охлаждении, становясь бесцветными и бледно-желтыми при $-19^\circ C$. Пары Br_2 и I_2 являются также пьезохромными. Таким образом, хромотропные явления в газах отнюдь не редки.

1.4 Рубин и некоторые соединения ртути и серебра

Всем известно, что рубин – красный драгоценный камень, но на самом деле это термохромный камень, который изменяет цвет с температурой[52].

Рубин представляет собой твердое соединение Cr_2O_3 в $\alpha-Al_2O_3$. Эти два оксида имеют одинаковую структуру с решеткой корундового типа (рис. 4).

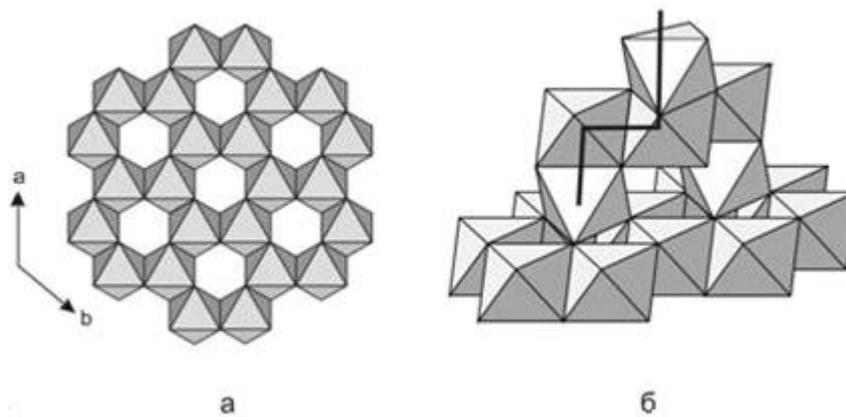


Рис. 4 Структура корунда. а-строение слоя заполненных октаэдрических пустот, б-зигзагообразные колонки вдоль оси с, составленные из заполненных октаэдров соседних слоев.

Обычные красные рубины содержат менее 8% хрома. В этих кристаллах постоянные решетки $\alpha-Al_2O_3$ остаются практически

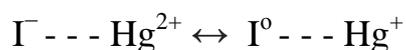
неизменными. Когда содержание Cr увеличивается выше 8%, постоянные решетки также линейно увеличиваются. Ионный радиус хрома=130 пм, алюминия=143 пм. Рубины обратимо термохромны, сначала меняют цвет на фиолетовый, а затем при нагревании становятся зелеными. Изменение происходит при температуре около -183°C , 187°C и 377°C , когда содержание Cr составляет 58%, 8% и 2% соответственно. Это, безусловно, является результатом теплового расширения, которая делает смешанный кристалл более « Cr_2O_3 -объемным». Подобные термохромные «искусственные рубины» могут быть получены растворением Cr_2O_3 в кристаллах других трехвалентных оксидов Ga, La-Ga и Y-Al.

Эти изменения цвета могут быть поняты в терминах теории поля лигандов комплексов переходных металлов. Хорошо известно, что цвета соединений переходных металлов связаны с их электронными переходами между d-орбиталями. Ион Cr^{3+} в рубине сжат в октаэдрическую ячейку из ионов O^{2-} , которая слишком мала. Полученное поле лигандов является сильным для фиолетового комплекса $[\text{CrO}_6]^-$, (как у хромовых квасцов с $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), синим или зеленым как в комплексе $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6]^{3+}$. Необычно большое расщепление d-орбиталей, является источником красного цвета рубина. Когда он нагревается, ионы Cr^{3+} становятся менее связанными, а цвет восстанавливается от фиолетового к зеленому, за счет ионов Al^{3+} , которые находятся в окружении больших лигандов. Это и является источником термохромизма данного соединения.

Термохромные изменения, которые аналогичные изменениям рубина, также можно наблюдать в обычных окрашенных солях переходных металлов, при охлаждении их в жидком азоте. Зеленые гидратированные соли Ni^{2+} , содержащие ионы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, становятся голубыми, а красные соли $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ меняют цвет на желтый. Эти изменения соответствуют увеличению силы поля лигандов, из-за сжатия кристаллов.

Другим примером термохромизма среди неорганических материалов является фазовый переход красного HgI_2 . Он становится желтым при 12°C , переходя в ромбическую модификацию. Эти цвета обусловлены сильной полосой поглощения в ультрафиолетовой области. Полоса поглощения, возникающая в результате частичного переноса электрона из Γ иона на Hg^{2+} , и часть его поглощения простирается в видимую область. Деформация этой полосы, сопровождающая фазовый переход, вызывает изменение цвета.

Это можно объяснить с помощью резонансной структуры:

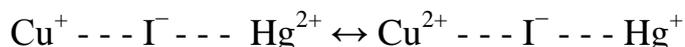


Легкодеформируемый анион Γ , в контакте с ионом металла с переменным числом окисления, может переносить один из его внешних электронов на ион металла.

Подобные изменения наблюдаются также в некоторых двойных солях HgI_2 и при более низких температурах. Например:



Изменение цвета последнего соединения является очень резким и может включать переноса заряда типа $\text{M}(1) \rightarrow \text{L} \rightarrow \text{M}(2)$, т.е. сильный сдвиг полосы, соответствующий переносу электронов от Cu^+ на Hg^{2+} в область более длинных волн:



Многие соли Ag(I) окрашены. Некоторые из них также термохромные. Например, желтый Ag_3PO_4 становится оранжево-красным при нагревании. Это изменение связано с анизотропным тепловым колебанием Ag^+ , при котором длина связи Ag-O имеет тенденцию к уменьшению.

1.5 Термохромизм в растворе неорганических материалов

Термохромные свойства соединений в неорганических растворах связаны с изменением координационных чисел. Этот тип термохромизма наблюдается во многих координационных соединениях переходных металлов, особенно это характерно для кобальта и никеля.

Растворы CoCl_2 в воде или в некоторых спиртах (н-пропанол, бутанол и др.) являются термохромными. Октаэдрически скоординированные слабыми связями в розовые комплексы, при нагревании превращаются в тетраэдрически координированные синие комплексы. Расположение полос поглощения в спектрах двух различных видов растворов в основном такое же, как у кристаллов, содержащих тетраэдрически или октаэдрически координационные ионы Co^{2+} .

Термохромный эффект обратим. При 100°C происходит изменение цвета от розового к фиолетовому, и помимо октаэдрических комплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ установлено, что в водном растворе присутствуют тетраэдрические комплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. В исследованиях было показано, что это изменение становится очень выраженным при дальнейшем нагреве до 200°C . Растворение CoCl_2 в н-пропанолу приводит к образованию тетраэдрических комплексов $[\text{CoCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_2]^{2+}$ при комнатной температуре. При охлаждении в интервале температур от -60°C до -80°C тетраэдрические комплексы $[\text{CoCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_2]^{2+}$ трансформируются в октаэдрические комплексы $[\text{CoCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_4]^{2+}$ и, соответственно, цвет изменяется от глубокого синего цвета выше -60°C до слабо-розового ниже -80°C [34,57,58,71].

1.6 Термохромизм металлоорганических соединений

Термохромные переходы металлоорганических соединений основаны на эффекте спин-кроссовера или изменения геометрии лиганда. Температура перехода и изменение цвета низко- и высокотемпературных

модификаций нескольких термохромных металлоорганических материалов показаны в таблице 3.

Таблица 3

Температура перехода и изменение цвета некоторых термохромных металлоорганических веществ

Металлоорганические материалы	Изменение цвета	Температура перехода (°C)
$[\text{Fe}(\text{1-пропилтетразол})_6](\text{BF}_4)_2$	Темно-красный – бесцветный	-138
Бис-трифторпропанацетил-ацетонат меди (II)	Голубой – темно-зеленый	189

$[\text{Fe}(\text{1-пропилтетразол})_6](\text{BF}_4)_2$ изменяет цвет при нагреве первого фазового перехода при -138°C , что сопровождается изменением цвета от темно-красного до бесцветного. Этот термохромный эффект полностью обратим. Термохромизм этого соединения объясняется явлением спин-кроссовера. Спин-кроссовер изменяет спин центрального иона металла.

Это может происходить в твердом состоянии, а также в растворах в широком диапазоне температур, это сопровождается изменениями кристаллической структуры. Явление спин-кроссовера чаще всего происходит в комплексах, где центральные ионы металлов: Fe(II), Fe(III) или Co(II)[50]. Известны примеры, в которых центральный ион металла: Ni(II), Co(III), или Mn(III). $[\text{Fe}(\text{1-пропилтетразол})_6](\text{BF}_4)_2$ является одним из наиболее изученных комплексов спин-кроссовера в твердом состоянии, и исследовался на протяжении последних 25 лет. В этом комплексе спин центрального иона Fe(II) претерпевает изменение при низких температурах, являясь диамагнитным, при этом находится в низкоспиновом состоянии. При высоких температурах парамагнитен. Схема d-орбиталей Fe (II) в октаэдрическом комплексе представлена на рисунке 5.

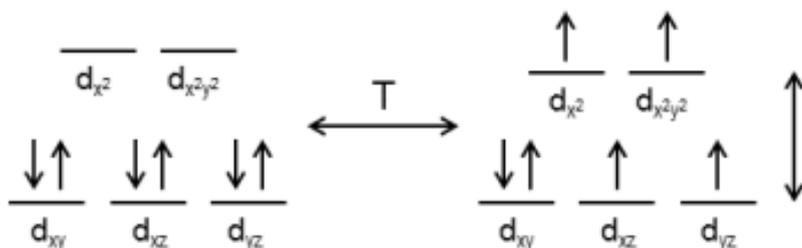


Рис. 5 Схема энергии d-орбиталей Fe (II) в октаэдрическом комплексе.

Если энергия восьмигранного расщепления больше энергии спаривания электронов, наблюдается низкоспиновое состояние. И наоборот, состояние высокого спина возникает в случае, если энергия расщепления меньше энергии спаривания. Уменьшение объема решетки на 6,2 % согласуется с увеличением энергии октаэдрического расщепления.

Бис-трифторпропанацетилацетонат меди (II). В кристаллическом состоянии комплекс синий при комнатной температуре, а при нагревании до 189°C твердый комплекс превращается в темно-зеленую жидкость. Существуют два объяснения этого эффекта.

С помощью комплексного иона железа (II) додекансульфоната с триазолами, был получен координационный полимер, который тоже обладает эффектом термохромизма[39,73]:

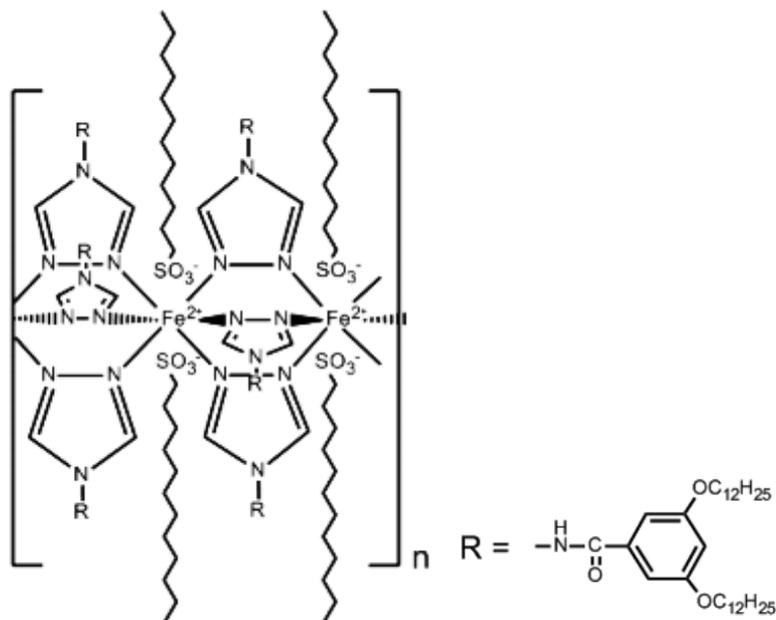
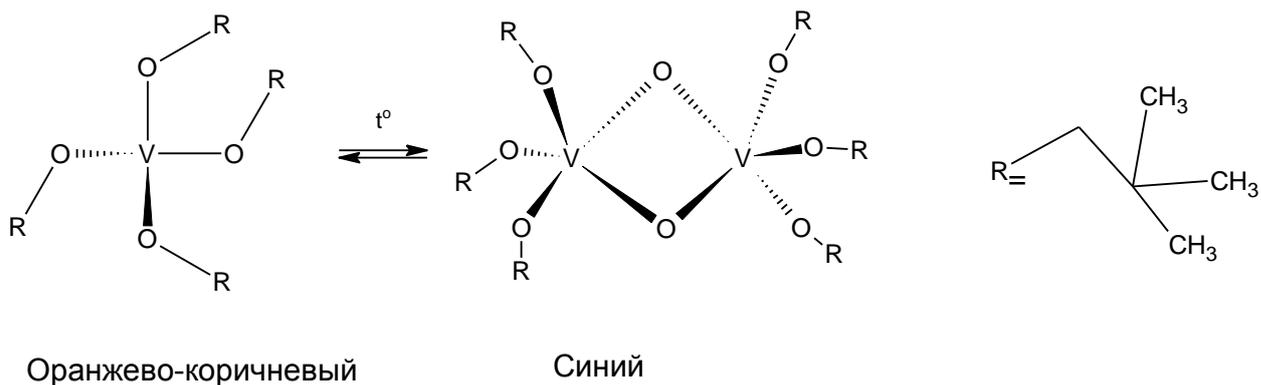


Рис. 6 Структурная формула полимера

Этот координационный полимер хорошо растворим в ароматических растворителях (бензол, толуол и м-ксилол). При комнатной температуре раствор имеет пурпурный цвет. В спектрах поглощения растворов хорошо выражена полоса около 540 нм, что характерно для низкоспиновых комплексов Fe(II) [79]. При нагревании растворов происходит термообратимый спиновой переход от низкоспинового до высокоспинового состояния Fe(II), который сопровождается изменением цвета от фиолетового до бледно-желтого (при 30°C). После охлаждения до комнатной температуры, переходит из высокоспинового состояния обратно в низкоспиновое.

Подобно термохромизму неорганических комплексов в растворе, металлорганические комплексы могут также проявлять термохромизм в растворе из-за изменения координационного числа лигандов. Неопентоксид ванадия (IV) раствор в гексане, один из примеров этого типа термохромизма [67]. В зависимости от температуры, наблюдается равновесие между четырьмя скоординированными мономерными комплексами и пятью скоординированными димерными комплексами:



Цвет изменяется непрерывно, постепенно, и обратимо. При температуре 40°C спектры поглощения показывают широкое поглощение при 655 нм. При понижении температуры, интенсивность этой полосы поглощения уменьшается, в то время как новое поглощение появляется при 478 нм и постепенно становится более интенсивным, пока при -40°C полоса поглощения при 655 нм почти не исчезнет. Аналогичный термохромизм наблюдался для других алкоксидов ванадия (IV) с менее громоздкими радикалами алкоголятов, таких как изопропил, втор-бутил или циклогексил. Объемные алкоксидные группы, такие как трет-бутил, с другой стороны предотвращают агрегацию и, следовательно, эти комплексы не проявляют термохромизм.

1.7 Spiroгетероциклические соединения и связанные соединения

Термохромизм спиропиранов, открытый в 1926 году, широко изучен в настоящее время. Почти каждое известное соединение этого класса приводит к глубокой окраске при нагревании (обычно красного, пурпурного или синего). Дж. Дэй описал термохромные спиропираны ряда индолина (рис.7). Б. Бертельсон обобщил основные спектроскопические и физико-химические данные, полученные до 1971

года. Позднее были описаны термохромные свойства спироксазинов[51] (рис. 8).

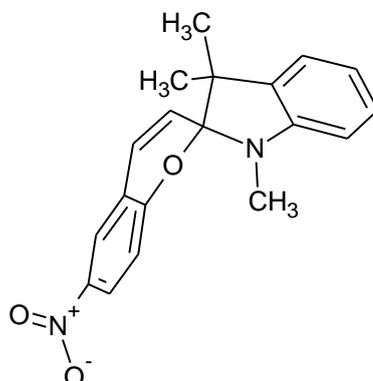


Рис. 7 3D оптимизированная формула спиропирана.

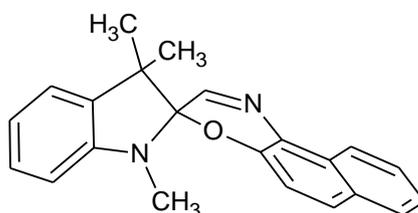


Рис. 8 3D оптимизированная формула спирооксазина.

Предполагается, что термохромный механизм в этих классах включает термочувствительное равновесие между бесцветной спирогетероциклической формой (SP) и квази-планарной открытой мероцианиноподобной структурой (MC), полученной после разрыва связи С-О (Рис. 9)[21,49,61,62,64].

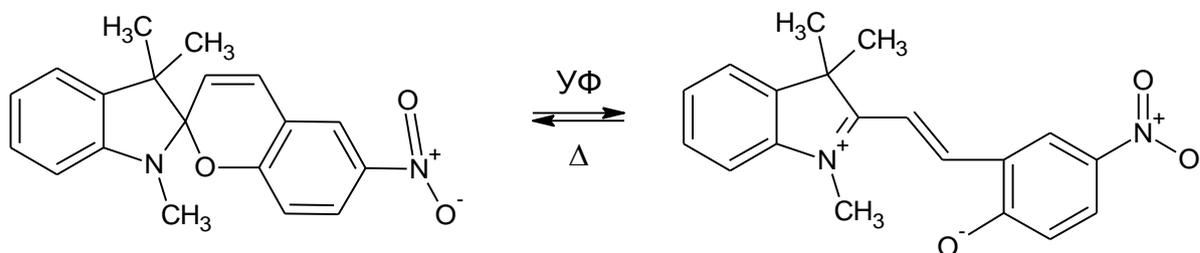


Рис. 9 Термохромный механизм спиропиранов.

Для обоих этих классов спирогетероциклических соединений термостабильная фотоиндуцированная окрашенная форма и термически

образующиеся частицы являются спектроскопически и кинетически неразличимыми. В зависимости от структуры могут быть задействованы различные цвета окрашенной формы, но наиболее стабильной соответствует конфигурация спирогетероциклической формы. Электронное распределение в открытой форме расположено между двумя резонансными формами, а ее близость к той или иной форме находится в зависимости от структуры и среды. Например, спиро[индолин-пираны], несущие боковые группы, будет цвиттерионным, тогда как спиро[индолиннафтопиран] или спиро[индолиннафтоксазин] будут хиноидальными.

1.8 Биантроны

Биантроны (рис. 10) и связанные с ними биантрилиденовые системы подвергаются обратимому изменению цвета, вызванному светом (фотохромизм), температурой (термохромизмом) или давлением (пьезохромизм).

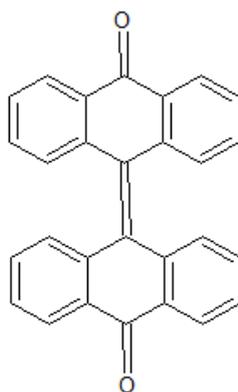


Рис. 10 Структурная формула биантрона

Со времени первоначального открытия термохромизма биантронов, в начале прошлого века, это явление вызвало значительный интерес и было предметом многочисленных обзоров, наиболее цитируемая публикация Мушката в 1988 году[72].

Известно, что термохромизм биантрона в растворе обусловлен тепловым равновесием между двумя отчетливыми и взаимопревращающимися изомерными видами А-В. Форма А существуют при комнатной температуре имеет желтый цвет; при нагревании раствора А превращается в зеленую В-форму, энтальпия которой больше, чем у формы А.

В форме А возникает сильное отталкивание между двумя антроновыми остатками, образуя складчатую конформацию (рис. 11).

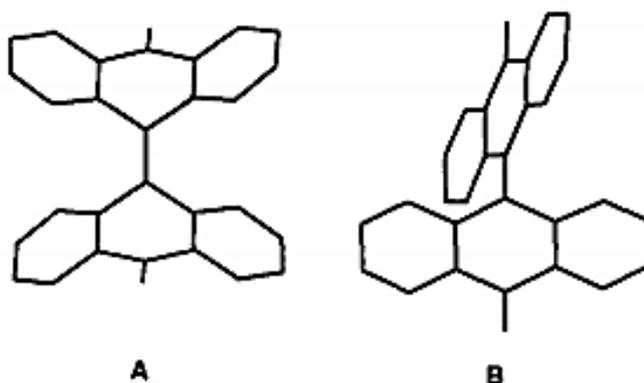


Рис. 11 Представление сложенной формы А и скрученной В формы биантрона согласно расчетам молекулярной механики.

Эта особенность была подтверждена рентгенографическими исследованиями и динамическими исследованиями ЯМР. Среди различных предложенных структур для термоиндуцированных форм В (предположительно идентичных фотохромным) большинство ученых дают предпочтение скрученной конформации. Согласно теоретическим исследованиям антроновая часть не плоская, и угол между плоскостями довольно значителен (57° - 64°). Экспериментальное значение энергии активации для А-В-превращения составляет около 84 кДж моль^{-1} .

1.9 Термохромизм в полимерах

Термохромизм может наблюдаться во многих классах полимеров: термопластиках, duroпластиках, гелях, красках и тому подобное. Если в

полимер, встроена термохромная добавка или сверхмолекулярная система, созданная взаимодействием полимера со встроенной не термохромной добавкой, то это тоже может вызвать термохромный эффект. Кроме того, с физической точки зрения происхождение термохромного эффекта в полимерах может быть многообразным. Это может быть связано с изменениями светоотражения, поглощения или рассеивающих свойств под действием температуры.

Жидкокристаллические полимеры со спиральной надстройкой.

Несколько жидких кристаллических фаз – например, нематическая и наклонная смектическая фаза – создает спиральную надстройку, если добавляют хиральную легирующую добавку или даже жидкокристаллический состав, который имеет хиральную молекулярную структуру, будут проявлять термохромные свойства[33,35,44]. Один энантиомер образует левую, а другую – правую спиральную структуру с одинаковым шагом (P). Закрученную хиральную форму нематической фазы обычно обозначают как холестерическую фазу, тогда как скрученные хиральные формы всех других фаз просто помечают звездочкой, например SC* для хиральной формы SC-фазы. Спиральная надстройка представляет собой периодическую структуру, на которой отражается падающий свет, удовлетворяющий уравнению Брэгга. Если длина волны (λ) отраженного света находится в видимой области, жидкий кристалл становится интенсивно окрашенным. До сих пор наблюдались выступы винтовой сверхструктуры хиральных жидких кристаллических фаз от 100 нм до бесконечности. Помимо синтетических соединений, в литературе описаны многочисленные производные холестерина и целлюлозы, показывающие в определенных температурных диапазонах селективную рефлексию в видимой области. Как правило, шаг зависит от температуры и может настраиваться внешним электрическим полем. Таким образом, эти соединения обладают термохромными, а также электрохромными свойствами.

Большинство жидкокристаллических полимеров – синтетические. Было обнаружено, что в группе биополимеров несколько производных целлюлозы обладают термотропными и лиотропными холестерическими мезофазами с селективной рефлексией в видимой области. Одним из примеров термотропного жидкого кристаллического биополимера является пентиловый эфир гидроксипропилцеллюлозы. Он демонстрирует холестерическую фазу с селективной рефлексией в видимой области в диапазоне температур более 60К. В пределах этого температурного диапазона максимум селективного отражения плавно увеличивается примерно от 500 нм при комнатной температуре до 650 нм при температуре около 80°C. При этерификации гидроксипропилцеллюлозы смесью 99% н-пентилиодида и 1% 1,6-дийодгексана сшивание звеньев происходит под действием пентилового эфира гидроксипропилцеллюлозы с гексильными мостиками. Тем самым формируется полимерная сеть, которая фиксирует спиральную холестерическую структуру. Полученная полимерная сеть описывается как смола светло-желто-зеленого цвета. При нагревании выше 100°C происходит необратимое разматывание спиральной холестерической структуры, и цвет отражения не наблюдается даже после охлаждения образца до комнатной температуры. В тетрагидрофуране было обнаружено, что полимерная сеть набухает и развивается структура геля. Набухание и сжатие гель-сети сопровождается изменениями холестерической структуры и, следовательно, длины волны селективного отражения и цвета.

Потенциальное применение жидких кристаллов со спиральными надстройками в области информационных технологий.

Конъюгированные полимеры.

Возникновение термохромных свойств часто наблюдается в конъюгированных полимерах, таких как полиацетилены, полидиацетилены, политиофены и полианилины [9,14,22,28,32,54,60]. Многие конъюгированные полимеры проявляют поглощение света в

видимом диапазоне. Следовательно, они часто окрашиваются и проявляют металлический вид. Термохромизм в конъюгированных полимерах возникает в следствие конформационных изменениях полимерного скелета, или при фазовых переходах. Даже малейшая модификация конформационной структуры может привести к значительным изменениям цвета. В частности, важную роль играет полимерная основа. Любое закручивание цепи приводит к уменьшению эффективной длины сопряжения и, следовательно, к синему (гипсохромному) смещению поглощения в УФ-видимой области [26]. В общем случае изменения цвета конъюгированных полимеров являются обратимыми. Однако кинетические эффекты могут вызвать необратимость, что может быть полезно для тепловой записи. Исходя из тиофеновых производных, замещенных в 3-положении азобензольной группой через участки разной длины, синтезировали гомополимеры, сополимеры с 3-гексилтиофеном. Описан синтез и оптические свойства жидкого кристаллического полиацетилена $[C_2H_2]_n$. На каждом из его мезогенных фазовых переходов был обнаружен термохромный эффект, вызванный изменениями конформации π -электронной системы конъюгированного полимера. Термохромный эффект может быть основан на изменениях абсорбционных свойств различных веществ.

Термохромизм, вызванный конформационными изменениями, проявляется в поли(ди-н-гексилсилане)[66,78]. Термохромный переход при температуре около $42^\circ C$ включает в себя три структурных аспекта: во-первых, разупорядочение алкильных боковых цепей, но с предпочтительным расположением, нормальным к основной цепи; во-вторых, частичное разупорядочение конформации основной цепи; в-третьих, высокое увеличение межмолекулярного порядка, так как полисилановые цепи эффективно упакованы в виде цилиндров в гексагональной структуре решетки. Эта работа представляет собой

описательный пример взаимодействия между конформационными изменениями и термохромными свойствами.

Гель-золь.

В литературе имеются сообщения о термохромных гелях, полученных при набухании конъюгированных полимеров в гелеобразующих органических растворителях. Источником термохромного эффекта этих гелей является изменение молекулярной структуры полимерной основной цепи, происходящей при переходе гель-золь (геля в раствор). При определенных температурах перехода гель-золь наблюдаются обратимые ярко выраженные изменения цвета. Обнаружено, что цвета и температуры перехода зависят от конкретного используемого гелеобразующего растворителя, а также от соотношения между полимером и растворителем. Гель, образованный поли[2-(3,7-диметилноктокси)-5-метокси-1,4-фениленвинилоном] в бензоле, показывает постепенное изменение цвета от красного до желтого при нагревании при температуре около 35°C. При этой температуре происходит переход гель-золь. Термохромный эффект объясняется уменьшением межцепного π - π взаимодействия при переходе из гелевого состояния в состояние раствора.

Лейкокрашители

Лейко-крашители состоят из электронодонорного хромогенного соединения (лейкокрашителя), акцептора электронов (проявителя) и матричного компонента (растворителя)[7,53,70]. Наиболее распространенными электронно-донорными хромогенными соединениями являются производные фенилметана или фторсодержащих соединениях, содержащих лактоновое кольцо. В замкнутом состоянии в виде лактон-кольца эти так называемые лейкокрашители или цветовые составы либо бесцветны, либо слабо желтого цвета. При реакции с электрон-акцепторным проявителем происходит открытие лактонного кольца, что приводит к образованию цвиттерионной структуры. В результате этой реакции конъюгированная π -электронная система крашителя расширяется и

пик поглощения самой длинной волны смещается от УФ до видимого диапазона. Таким образом, краситель становится окрашенным. Лейкокрасители окрашиваются в твердом состоянии и превращаются при нагревании выше их температуры плавления в бесцветную жидкость. В расплавленном состоянии растворитель функционирует как ингибитор цветообразующей реакции, тогда как он, очевидно, не мешает образованию цвета в твердом состоянии. Примером обратимой системы термохромного лейкокрасителя является смесь 1% 2-хлор-6-диэтиламино-3-метилфлуорана, 5% 2,2'-бис (4-гидроксифенил) –пропана и 94% 1-гексадеканола. При охлаждении ниже 48°C происходит кристаллизация, бесцветное вещество в расплавленном состоянии становится красновато-коричневого цвета.

Хотя цветообразующая реакция лейкокрасок известна уже более 50 лет, подробный молекулярный механизм этой реакции до сих пор не ясен.

1.10 Сравнение классов термохромных соединений

Исключительным свойством органических термохромных материалов является то, что температуру и цвет переключения можно настроить[29]. Кроме того, узкая полоса поглощения позволяет создавать множественные эффекты переключения путем совместного использования нескольких термохромных добавок. В целях применения эти свойства очень важны. Они позволяют гибко настраивать термохромные свойства для конкретного применения. Преимуществом неорганических пигментов является их термостойкость выше 200°C и их светостойкость, которая даже подходит для наружного применения. В таблице 4 представлена сравнительная характеристика классов термохромных соединений.

Сравнение между термохромными неорганическими пигментами, органическими термохромными, микрокапсулами и конъюгированными полимерами

Свойство материала	Неорганические пигменты	Органические микрокапсулы	Конъюгированный полимер
Температура переключения	70–500°C	0–130°C	?
Термостабильность	при 500°C	<200°C	<200°C
Светостойкость	Подходит для наружного применения	Недостаточное	Недостаточное
Возможно многократное переключение между разными цветами?	Обратимый: нет, только два цвета. Необратимый: да	Да	Нет
Регулируемая температура переключения?	Фиксированные температуры перехода	Температура переключения регулируется	Фиксированные температуры перехода
Цветовая переменная при постоянной температуре переключения?	Фиксированные цвета	Цветовая переменная, изменяя компонент красителя	Фиксированные цвета
Токсичность	Токсичны	Не токсичны	Не токсичны

ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ

Подводя итоги первой главы нашей работы, можно сделать следующие выводы.

В процессе исследования литературы по теме термохромизма было найдено множество соединений, которые обладают эффектом термохромизма. Большинство из этих соединений обладали квазиобратимым термохромизмом, а на самом деле термохромизмом обладают много различных видов соединений. Изменение цвета веществ происходит по разным причинам: изменения в кристаллической решетки, переход электронов, увеличение силы поля лигандов, изменение конформации, разрыв связи и так далее. Исходя из этого, мы сделали вывод, что каждое термохромное соединение требует досконального изучения. В каждом конкретном случае, переход цвета зависит от абсолютно разных факторов. И эти соединения можно использовать при изучении строения различных классов неорганических и органических соединений

В наше время термохромные вещества используют достаточно часто и широко. В медицине их применяют как предупреждающие индикаторы, как тесты на выявление применения наркотических веществ, для обнаружения подкожных раковых образований, диагностики сосудистых заболеваний, а так же как фармакологические тесты.

Помимо этого, термохромные вещества зачастую применяют в различном оборудовании – при конструировании различного оборудования: микроволновых печах, двигатели внутреннего сгорания, различные турбины, а также в аэрокосмических и других инженерных исследованиях. На основе этих соединений широко используется термохромная бумага для лазерных принтеров. Кроме того, вещества нашли своё применение в дизайнерском варианте – реклама, украшения,

ювелирные изделия, ткани, одежда. Данный список можно продолжать, однако описываемые нами сферы применения являются основными. Именно поэтому синтезы термохромных вещества постоянно развиваются, о чем говорит ежегодное увеличение литературных публикаций по данной теме.

По материалам исследования по синтезу и применению термохромных соединений была опубликована статья в НИЦ «Аэтерна» - «Свойства термохромных веществ» (см. Приложение 2).

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ТЕРМОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ДЕМОНСТРАЦИЯ ИХ ТЕРМОХРОМНЫХ СВОЙСТВ.

Термохромные вещества могут найти свое практическое применение как в обычной химической лаборатории, так и на производстве. Поэтому данная работа была бы не полной без практической части, которой и посвящена эта глава. В процессе исследования были произведены различные опыты, в том числе синтезы органических, неорганических и элементоорганических термохромных соединений.

Синтез многих термохромных соединений осуществлялся по найденным в литературных источниках методикам (См. Приложение 3-12), которые были в большинстве случаев модернизированы и адаптированы к условиям обычной лаборатории [2,3,4,5,6]. Реакции получения веществ проводились с использованием полумикрометода. Идентификацию продуктов в реакции проводили разнообразными физическими и химическими методами, сравнивая с константами по справочным данным.

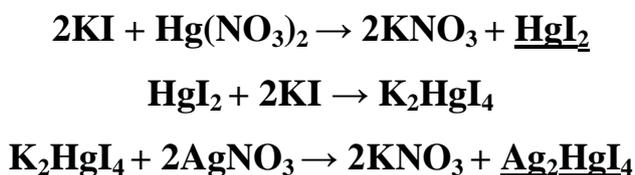
2.1 Термохромные неорганические соединения

Неорганические термохромные соединения чаще всего изменяют цвет при достаточно высоких температурах, что не позволяет в полной мере использовать их при изучении термохромных эффектов. Однако мы не можем их без внимания, так как первые синтезированные термохромные вещества были неорганическими.

2.1.1 Термохромные соединения M_2HgI_4 ($M=Cu(I), Ag(I)$) и HgI_2

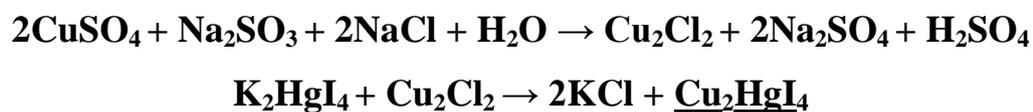
Для демонстрации термохромного эффекта неорганических соединений, мы синтезировали вещества: иодид ртути HgI_2 , тетраиодомеркурат (II) серебра (I) Ag_2HgI_4 , тетраиодомеркурат (II) меди (I)

Cu_2HgI_4 (методики синтеза см. Приложение 3) [47]. Структура и поведение этих соединений очень похожа, но цвета перехода различны. Реакции синтеза веществ:



Полученное твердое вещество Ag_2HgI_4 при комнатной температуре имеет желтый цвет, который переходит в оранжевый при нагревании до температуры 50-55°C. Изменение цвета происходит постепенно, через промежуточный желто-оранжевый цвет.

HgI_2 также обладает термохромными свойствами, но при более высоких температурах переходит из желтой модификации в красную, при нагревании до 80-85°C.



Соединение Cu_2HgI_4 при комнатной температуре красного цвета, а при нагревании свыше 67°C становится черным. Изменение цвета объясняется расширением решетки при нагревании. Cu_2HgI_4 демонстрирует обратимое термохромное изменение цвета между красной низкотемпературной модификацией и коричневой высокотемпературной модификацией при температуре 67°C.

Структуры обеих модификаций тетраиодомеркурата (II) меди (I) состоят из гранецентрированной кубической ячейки, построенной иодидными ионами, расположенными вокруг двух ионов меди (I) и одного ртути (II) (рис. 12).

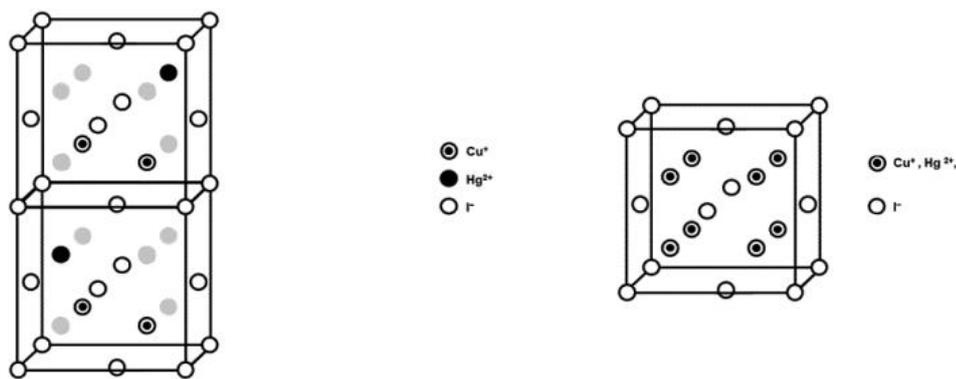


Рис. 12 Кристаллические структуры Cu_2HgI_4 . Низкотемпературная упорядоченная фаза (слева) и высокотемпературная неупорядоченная фаза (справа).

Низкотемпературная модификация является упорядоченной структурой. Высокотемпературная модификация представляет собой неупорядоченную структуру. Ионы меди и ртути хаотично распределены в ячейке.

Было получено вещество тетраиодомеркурат (II) меди (II) **CuHgI_4** , которое, мы выяснили, не обладает термохромными свойствами. Так как ртуть ядовита, вся лабораторная работа проводилась с особой аккуратностью на лотке и в защитной одежде. После синтеза вещества желательно запаять в ампулах.

Опыт осуществляется по методике без особых проблем, вдобавок время, затраченное на синтез незначительное. Только лишь, необходимо модернизировать методику получения Cu_2Cl_2 .

2.1.2 Термохромизм оксида цинка

Оксид цинка является неорганическим соединением, который является широко распространенным материалом, используемым в коммерческом производстве и исследованиях из-за его низкой стоимости и широкой доступности. Он ценен как для прямого применения, так и для приготовления других соединений. Оксид цинка

первоначально использовался в качестве пигмента в красках, а также для резины, стекла, фарфоровых эмалей и фармацевтических препаратов. Совсем недавно оксид цинка нашел новые применения в полупроводниковой технике в связи с хорошей люминесценцией и фотопроводимостью. Оказывается он обладает обратимым термохромизмом, изменяет цвет из белого на желтый при нагревании, а затем снова при охлаждении становится белым. Причина заключается из-за дефектов кристаллической решетки, возникающих при нагревании[42,48].

Оксид цинка находится в двух основных формах: гексагональной типа вюрцита ZnS сульфид цинка (Рис. 13) и кубической типа цинковой обманки ZnS с примесью Fe, Cd, In, Ga. (Рис. 14).

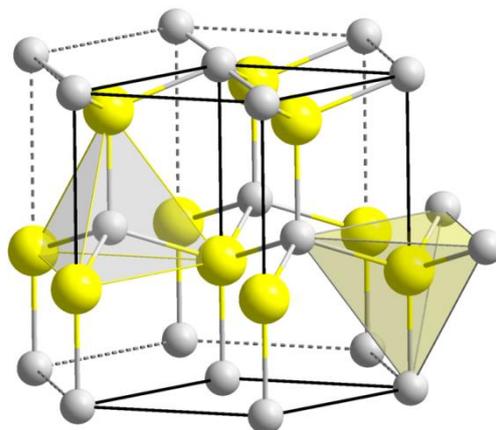


Рис. 13 Гексагональная вюрцитная структура.

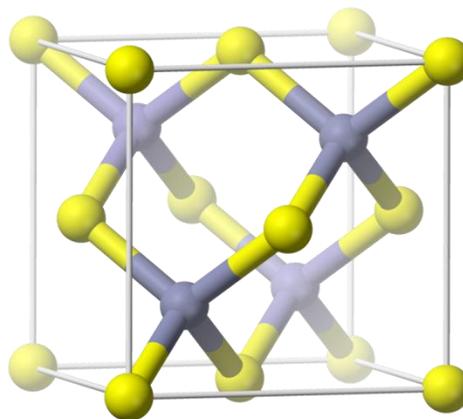


Рис. 14 Элементарная ячейка из цинковой обманки.

Структура вюрцита наиболее устойчива при комнатных условиях и, следовательно, наиболее распространена. Форма цинковой обманки может быть стабилизирована путем выращивания ZnO на подложках с кубической структурой решетки. В обоих случаях цинк и оксидные центры являются тетраэдрическими, наиболее характерными для Zn (II). Большие атомы (на рисунке выделены желтым цветом) – атомы цинка, а более мелкие (серого цвета) – атомы кислорода. В вюрците тетраэдр укладывается в гексагональную плотноупакованную решетку.

Полиморфные структуры типа гексагонального вюрцита и цинковой обманки не имеют инверсионной симметрии (отражение кристалла относительно любой данной точки не превращает его в себя). Это и другие свойства решетчатой симметрии приводят к термохромизму и пьезоэлектрическим свойствам ZnO.

В некоторых источниках указывают, что изменение цвета вызвано небольшой потерей кислорода в окружающую среду при высоких температурах с образованием нестехиометрического $Zn_{1+x}O$. При температуре $800^{\circ}C$, $x = 0,00007$.

2.2 Термохромные комплексные соединения

2.2.1 Термохромное соединение тетрахлоридокупрат (II)

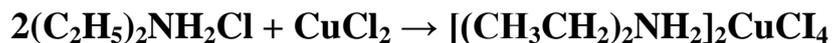
бис(диэтиламмония)

Твердый тетрахлоридокупрат (II) бис(диэтиламмония) $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ изменяет цвет с зеленого при нагревании до $38^\circ C$ на желтый [12,17,18,23, 46,63,69,75,76,77]. Наблюдается обратимый термохромный переход, которое имеет свое объяснение в изменении геометрии лигандов, в твердофазовом переходе (рис. 15). Структура низкотемпературной фазы включает в себя три четырехгранных и девять октаэдрических координированных ионов $[CuCl_4]^{2-}$ в аномально большой ячейке. Три независимых $[CuCl_4]^{2-}$ аниона с тетраэдрическим отклонением от плоско-квадратной геометрии расположены в направлении оси Z. Возникающие водородные связи между группами N-H и ионами хлора деформируют плоскую структуру $[CuCl_4]^{2-}$. Сосуществование плоскоупорядоченных квадратных и тетраэдрических форм отображается четырьмя полосами поглощения в области видимого спектра. С ростом температуры водородные связи ослабевают и при $38^\circ C$ происходит изменение геометрии аниона из деформированной плоскости квадрата до тетраэдрической. Вследствие этого, наблюдается только две полосы поглощения в видимом диапазоне спектра.



Рис. 15 Изменение геометрии комплекса.

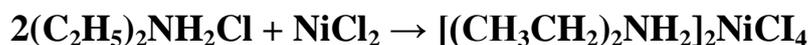
Для приготовления вещества потребовалось хлорид диэтиламмония и безводный хлорид меди (II) (методика получения см. Приложение 4).



Метод синтеза, представленный в тематической литературе, нам воспроизвести не удалось: в водном растворе выход комплекса получается крайне небольшим. Поэтому, исходя из собственных соображений, которые были подкреплены исследованием теоретического комплекса предложенной тематики, для приготовления вещества мы синтезировали безводный хлорид диэтиламмония и хлорид меди и растворили их в абсолютном изопропиловом спирте и абсолютном этаноле, соответственно. Так как предложенные вещества полярные, мы также использовали полярные растворители. Проведя опыты с различными растворителями, мы выяснили, что лучше всего диэтиламмин хлорид растворяется в абсолютном изопропиловом спирте, а хлорид меди в абсолютном этаноле.

2.2.2 Термохромное соединение тетрахлоридониклат (II) бис(диэтиламмоний)

Аналогично предыдущему опыту [19], было получено соединение тетрахлоридониклат (II) бис(диэтиламмоний), только вместо CuCl_2 , мы брали NiCl_2 . Так же мы получили безводный хлорид NiCl_2 (методика получения см. Приложение 4).



При низких температурах соединение имеет желто-коричневый цвет, а при нагревании до температуры выше 72°C - 73°C оно меняется на блестящий синеватый цвет. В сущности, при низкой температуре это соединение имеет октаэдрическую геометрию. При повышении температуры, молекулярное движение возрастает и ломает мостиковые

связи. NiCl_4^{2-} - это d^8 комплекс, этому способствует тетраэдрическое расположение.

2.2.3 Люминисцентный термохромизм кластера $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{пиридин})_4$

Для начала следует выяснить что же такое люминесцентный термохромизм [45,68]. Данным явлением обозначают способность вещества изменять цвет его флуоресцентного излучения из-за изменения температуры. Термин был выведен Х.Д. Харди для полученного соединения $\text{Cu}(\text{I})$, иод и пиридин в соотношении 1:1:1[64]. Позднее было выяснено, что он находится в виде тетраэдрного кубоподобного кластера (рис. 16). Это воскоподобный, полукристаллический материал, который при воздействии длинноволнового ультрафиолетового света проявляет сильную желтую флуоресценцию при комнатной температуре, а при охлаждении в жидком азоте изменяет на интенсивную фиолетовую.

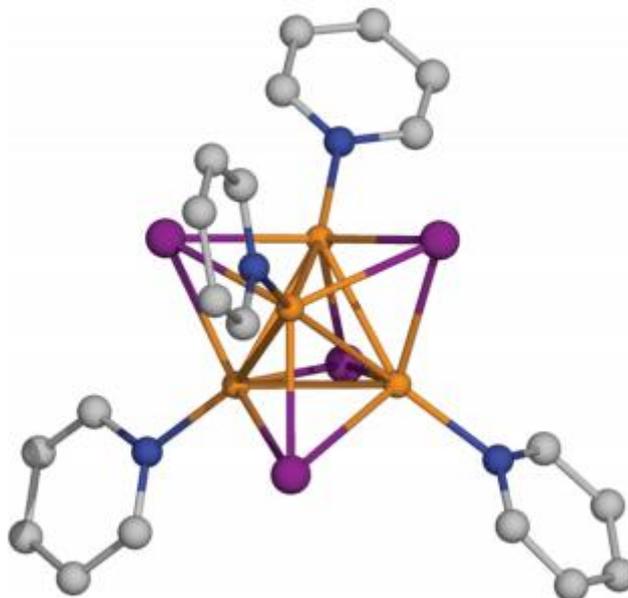


Рис. 16 Структура кластера $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4$ (py-пиридин), перерисованная из рентгеновских данных кристалла: Cu оранжевый, I фиолетовый, N синий и C серый.

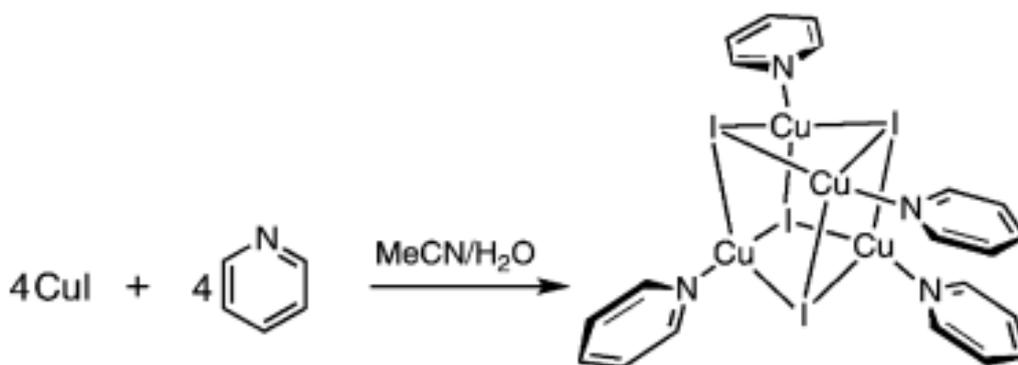
Кластер, представляет собой искаженную тетраэдерную структуру, сердцевинной которой является тетраэдр из атомов меди, каждая грань которого ограничена иодидом, образуя более крупный тетраэдр I_4 . Два пересекающихся тетраэдра образуют нерегулярную кубоподобную структуру. Лиганды пиридина связаны с вершинами тетраэдра Cu_4 , таким образом, что каждый атом меди (электронная конфигурация d^{10}) координируется с тремя иодид ионами и атомом азота пиридина.

В твердотельном эмиссионном спектре этого кластера, наблюдаются две отдельные полосы: очень интенсивная полоса меньшей энергии и чрезвычайно слабая полоса более высокой энергии. Заметная температурная зависимость цвета люминесценции кластера возникает от значительного изменения сдвигов относительных интенсивностей обеих полос. При комнатной температуре диапазон едва обнаруживается, и первая полоса в основном доминирует, тогда, как ниже 80 К, вторая полоса преодолевает другую. Сдвиг в λ_{max}^{em} наблюдается для первой полосы (580 нм при 25°C, 619 нм при -196°C).

Преобладание одной из полос над другой при разных температурах обусловлено изменением размера внутреннего Cu_4 ядра, из-за более тесной кристаллической упаковкой лигандов пиридина: имеющих частично ионный связующий характер. Внутренняя структура Cu_4I_4 может деформироваться гибко в соответствии с «положительным» или «отрицательным» давлением, создаваемым лигандами, при разных температурах, что благоприятствует большему числу геометрий одного или другого возбужденных состояний.

Синтез комплекса был проведен в две стадии (методика синтеза см. Приложение 5):

1. Получение CuI .
2. Синтез кластера (Рисунок 15.)

Синтез тетраэдерного кластера $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4$.

Получение CuI

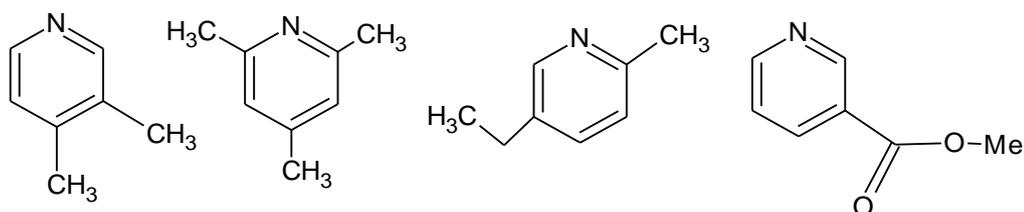


Для удобства и быстроты выполнения, реакцию можно проводить в полипропиленовой центрифужной пробирке, центрифугируя суспензию для отделения твердого вещества.

Синтез кластера (под тягой!)

Влажный CuI смешали с йодистым калием в ацетонитриле. (Для предотвращения окисления Cu (I) до Cu (II), рекомендуем добавить небольшое количество аскорбиновой кислоты.) Затем добавляли раствор безводного пиридина в ацетонитриле. Прозрачный желтый раствор, при перемешивании переходит в молочный (с образованием эмульсии). Для осаждения добавляют холодную воду, и осадок фильтровали на воронке с пористым вкладышем №4 и промывали холодной водой, до исчезновения запаха пиридина.

Аналогично производится синтез четырех аналогов соединения с использованием следующих замещенных пиридинов [43].



Демонстрация термохромизма люминесценции

Полученное соединение поместили на кусочек черного картона. При воздействии длинноволнового ультрафиолетового света наблюдалась ярко-желтая флуоресценция. После погружения вещества в жидкий азот в течение 10-20 с, флуоресценция становится ярко-фиолетовой. Переход цвета в исходный желтый, происходило с промежуточным красно-оранжевым цветом.

Необходимо проявить осторожность с веществами на протяжении всего синтеза. Соли меди (II) ядовиты и опасными для окружающей среды. Ацетонитрил и пиридин — легко воспламеняющиеся растворители. Отработанные водные и органические растворы следует собирать в подходящие контейнеры для отходов и утилизировать надлежащим образом. Перчатки и защитные очки следует носить постоянно. Жидкий азот может вызвать обморожение, работать в кожаных перчатках

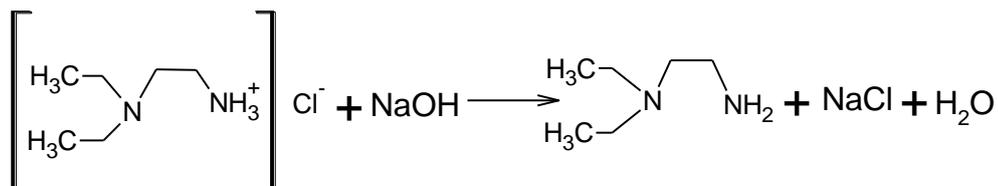
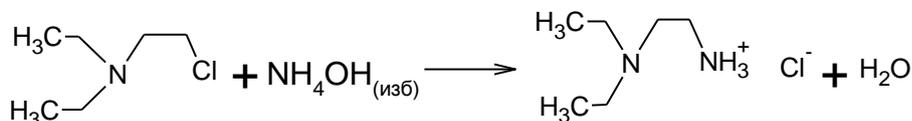
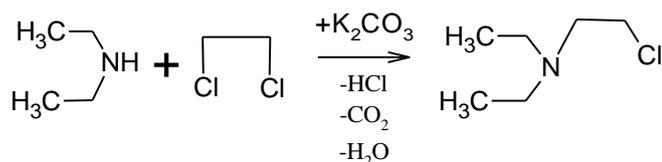
Вся описанная процедура может быть выполнена примерно за 1 час.

Данный синтез может быть успешно внедрен в лабораторный курс по элементарной органической химии. Возможно, синтезировать несколько необычных комплексов, и наблюдать за увлекательным феноменом флуоресцентного термохромизма.

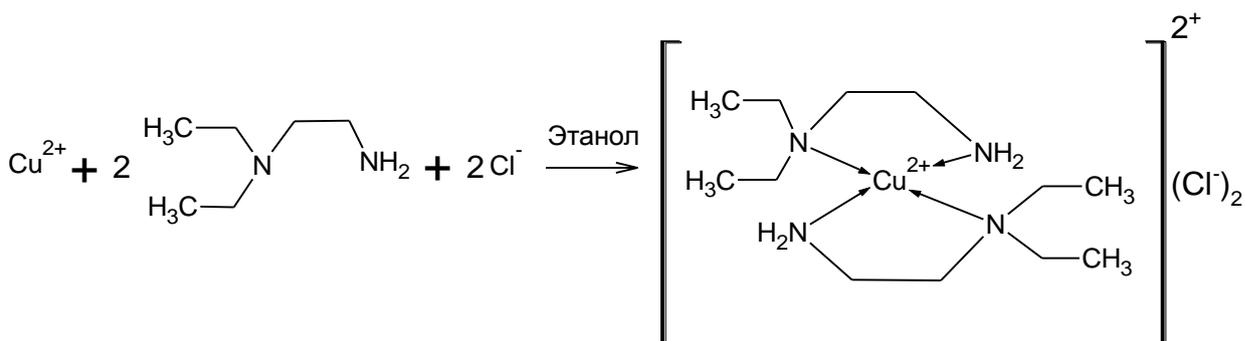
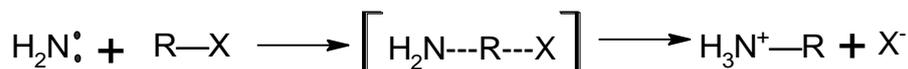
2.2.4 Синтез комплекса $[\text{Cu}(\text{N,N-этилендиамин})_2](\text{NO}_3)_2$

Следующий комплекс, который был синтезирован нами, стал комплекс диэтилендиаминнитрат меди (II) (методика синтеза см. Приложение 6)[30]. Для синтеза комплекса необходимо получить N,N-диэтилендиамин (Deen). В литературных источниках синтез данного вещества не был найден, поэтому мы предлагаем свой метод получения N,N-диэтилендиамина.

Синтез проводится по основным реакциям:



Аммонолиз галогепроизводных относится к реакциям нуклеофильного замещения. Нуклеофильная молекула аммиака атакует галогенпроизводное точно так же, как гидроксил-, алкоголят-, цианид-, или ацетилидионы или вода.



Демонстрация термохромного эффекта. Небольшое количество красного $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ твердого вещества помещают в пробирку. Пробирку нагревают при 146°C в течение 3-5 минут. Наблюдаем переход цвета из красного в фиолетовый. Пробирку остужают, но фиолетовый цвет

остается, так как переход в красный цвет занимает почти 2 месяца при комнатной температуре.

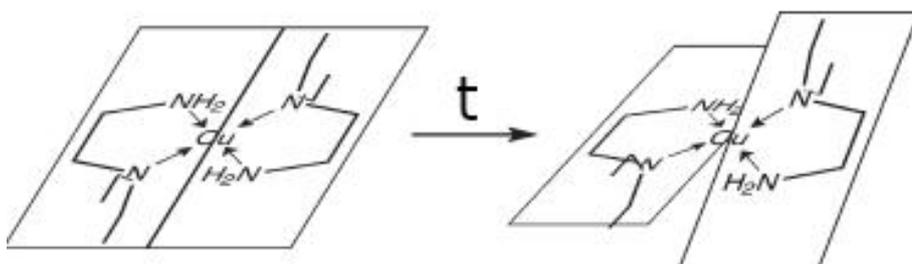


Рис. 17 Изменение геометрии комплекса $[\text{Cu}(\text{Deen})_2](\text{NO}_3)_2$

При низкой температуре координация меди (II) геометрию которой можно охарактеризовать как идеальная плоскость с четырьмя атомами азота двух лигандов координационных в плоский квадрат. При высоких температурах координация плоскости немного отклоняется от планарности с искажением главной оси группы алкил в N,N-диэтилендиамине.

2.2.5 Квазиобратимые термохромные соединения

В качестве квазиобратимых термохромных соединений чаще всего применяют соединения солей кобальта и никеля с гексаметилентетрамином (гексаметилентетраминхлорид кобальта, гексаметилентетраминхлорид никеля и другие соединения). Молекула этих соединений кристаллизуется с 10 молекулами воды (рис. 18)[1].

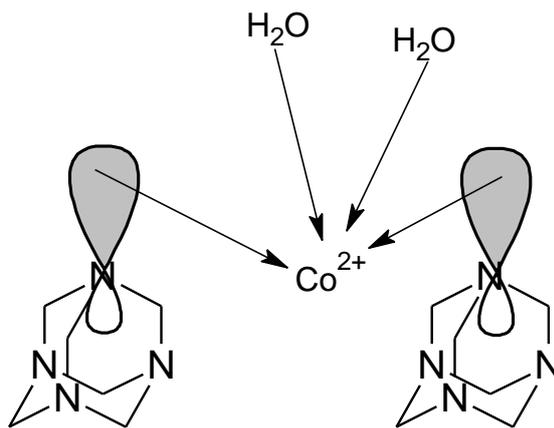


Рис. 18 Структура катиона квазиобратимого соединения
 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

При нагревании до определенной температуры эти вещества теряют кристаллизационную воду и изменяют свой цвет, а при охлаждении снова поглощают ее, например, из воздуха и их первоначальный цвет восстанавливается, хотя значительно медленнее, чем у обратимых термохромных соединений.

В таблице 5 приведена краткая характеристика синтезированных нами квазиобратимых термохромных соединений из солей кобальта и никеля (методики синтеза см. Приложение 7).

Таблица 5

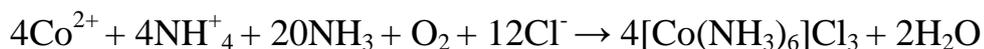
Характеристика синтезированных квазиобратимых термохромных соединений

Термопигмент	Цвет до воздействия температуры	Температура перехода, °C	Цвет после воздействия температуры		Длительность восстановления цвета при влажности 70%
			Измененный	Восстановленный	
1	2	3	4	5	6
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ хлорид кобальта(II)	Красный	100	Голубой	Красный	Несколько часов

1	2	3	4	5	6
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ гексаметилентетраминохлорид кобальта(II)	Розовый	35	Голубой	Розовый	Несколько часов
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ гексаметилентетраминохлорид никеля(II)	Светло-зеленый	60	Фиолетовый	Зеленый	Несколько часов
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ гексаметилентетраминонитрат кобальта(II)	Розовый	80	Пурпурный	Розовый	20-30 ч

2.2.6 Синтез хлорида гексаамминокобальта (III) (Лутеохлорид) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Из описанных в литературе способов получения этой соли чаще всего применяется следующий синтез (методика синтеза см. Приложение 8):



Реакция протекает с участием катализатора (активированный уголь). Весьма важно также иметь в системе значительный избыток соли аммония, что сдвигает реакцию вправо.

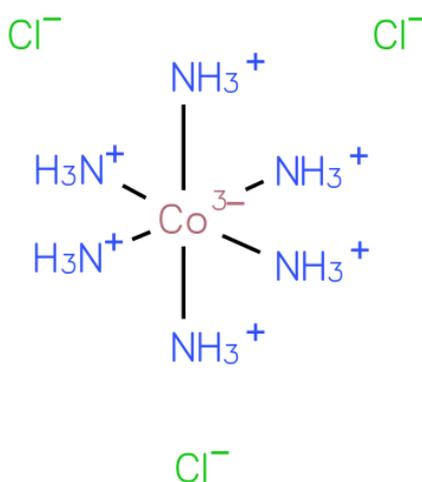


Рис. 19 Структурная формула $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Полученные буро-оранжевые кристаллы меняют цвет на голубой, при повышении температуры на 80°C. При этом хлорид гексаамминокобальта (III) начинает терять некоторые из своих лигандов аммиака, в результате чего образуется более сильный окислитель.

2.2.7 Синтез комплекса иодида тетраамминмеди (II)

В процессе поиска методик синтезов, мы неоднократно находили термохромные вещества, которые не были описаны в тематической литературе. Одним из таких веществ был комплекс иодида тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$ (рис. 20).

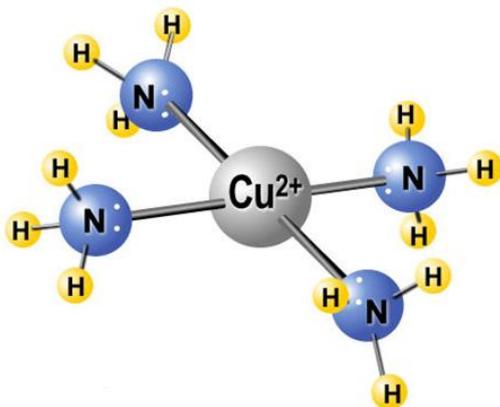


Рис. 20 Квадратный плоский комплексный ион, образованный между ионом Cu^{2+} и аммиаком.

На первом этапе был осуществлен синтез иодида меди(I) по известной методике, которую немного модифицировали (см. Приложение 9) [77]. Раствор подвергли центрифугированию. К полученному веществу мы добавили концентрированный раствор аммиака. CuI растворяется, приводя к образованию синего раствора $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Раствор необходимо высушить в вакуум-эксикаторе над серной концентрированной кислотой.

При нагревании до 350°C в запаянной капиллярной трубке, вещество меняет цвет из голубого на желто-коричневый, без заметного признака

разложения, то есть, наблюдается термохромный эффект. Изменение цвета связано с изменением в кристаллической решетке. Плоский квадрат переходит в тетраэдрическое состояние.

2.3 Термохромные органические соединения

2.3.1 Получение и демонстрация термохромных свойств холестерилацетата

Термохромные жидкие кристаллы по существу могут быть разделены на 2 различных типа в зависимости от их химического состава:

А) Холестериновые составы, полностью состоящие из холестерина и других стерольных химических веществ;

Б) Хиральные нематические составы, полностью состоящие из химических веществ на основе нестерола;

У термохромных жидких кристаллов универсальное разнообразие цветов и полезные цветовые изменения находятся в диапазоне от -30 до 120°C, часто с очень высокой чувствительностью температурным изменениям[41].

На основе холестерических эфиров делаются бытовые термометры, декоративные изделия, которые меняют окраску при различных температурах близких к комнатных.

Жидкие кристаллы имеют ярко выраженную способность к образованию гомогенных смесей. При этом все одноименные жидкокристаллические фазы безгранично смешиваются, образуя непрерывные жидкокристаллические растворы. Нематическая и холестерическая фазы также без ограничения смешиваются, образуя холестерическую фазу. Это указывает на то, что холестерическую фазу можно отнести к разновидности нематической фазы. Для получения рабочих жидкокристаллических термопигментов в различных условиях применения обычно прибегают к составлению смесей из двух и более компонентов. Различное соотношение процентного содержания

компонентов позволяет получить жидкокристаллическую систему с оптимальными для каждого конкретного случая параметрами. Можно получить систему из нескольких соединений холестерического типа. Например, если во флакон поместить разное соотношение холестерилолеат, холестерилпеларгонат и холестерилбензоат, то диапазон перехода температур будет тоже разный. (см приложение 10).

Следует отметить, что двухкомпонентные смеси холестерилнонаноата с другими эфирами холестерина позволяют составить термопигменты, существующие в жидкокристаллическом состоянии в интервале температур от 40-50 до 80-90°C.

Между переходами от одного цвета к другому и температурой не существует линейной зависимости, что объясняется нелинейной зависимостью между цветом и длиной волны.

Для синтеза мы выбрали соединение холестерилацетат, наиболее доступны реактивы и имеются многочисленные методики.

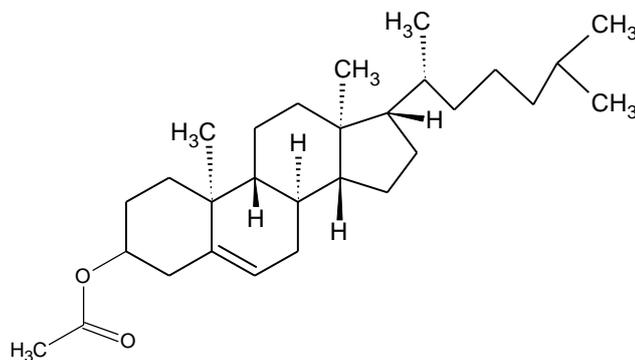


Рис. 21 Структурная формула холестерилацетата.

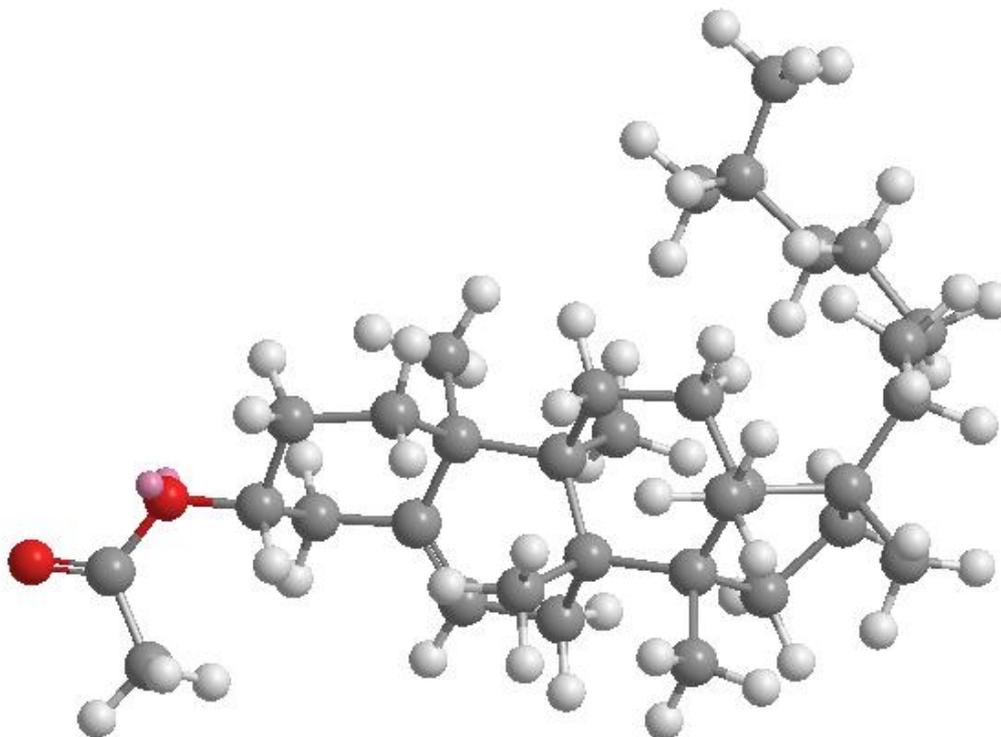


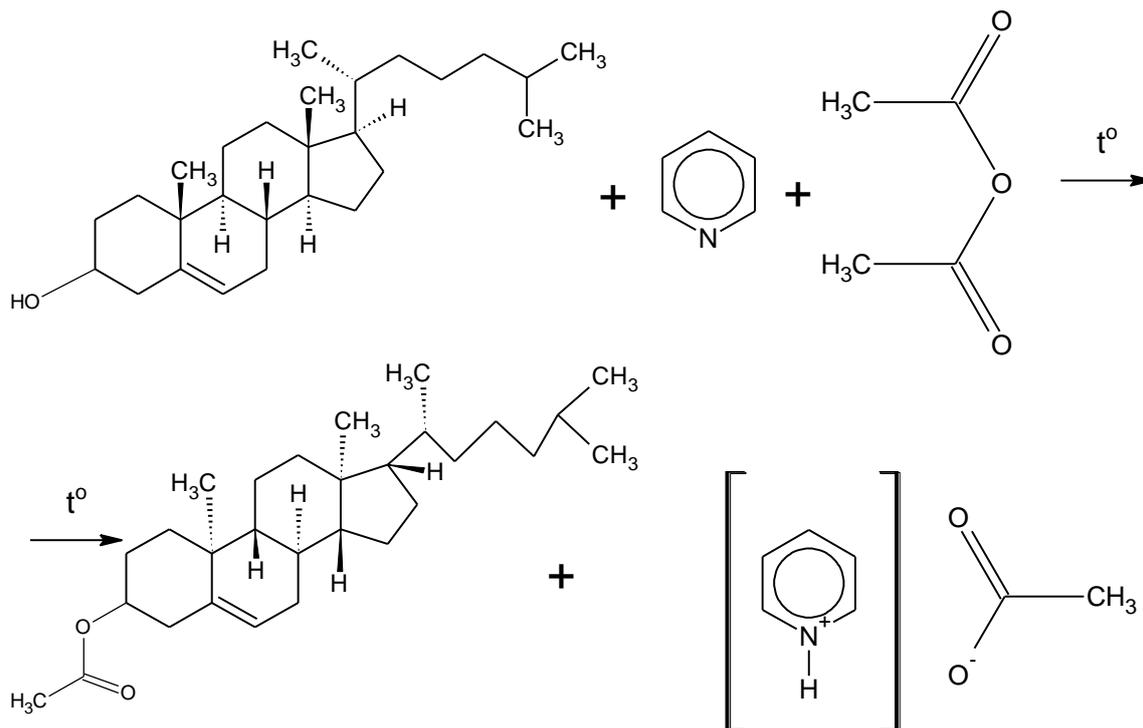
Рис. 22 Шаростержневая модель холестеринаацетата.

Холестеролаацетат обладает монотропной холестерической фазой. При охлаждении из анизотропной жидкости холестерическая фаза оказывается ниже $94,8^{\circ}\text{C}$. Появление холестерической фазы сопровождается появлением ярких цветов, но очень скоро вещество кристаллизуется.

Существуют несколько вариантов синтеза данного соединения, основным реагентом является холестерин. Как правило, человеческие желчные камни состоят примерно из 75% холестерина (методику получения холестерина см. Приложение 11).

Сложный синтез является с водоотнимающим агентом – пиридином, но с ним неприятно работать, так как он обладает тошнотворным, рыбьим запахом.

Схема синтеза:



Методику синтеза можно намного упростить, если не следить за выходом продукта: реакцию можно проводить без пиридина или серной кислоты (см. Приложение 12). Выход составляет 50-60%.

Изучение явления эффекта термохромизма проводили на часовом стекле. Для этого несколько кристалликов холестерилацетата поместили на стекло, затем нагрели до расплавления и наблюдали на белом фоне, изменения вещества с помощью лупы.

2.3.2 Демонстрация термохромных свойств фенолфталеина

В химических лабораториях зачастую используется такой индикатор как фенолфталеин, который, помимо всего прочего, является термохромным. Стоит отметить, что эффект термохромизма данного вещества ранее не описывался в тематической литературе, и был выявлен нами в процессе практической работы.

Название ИЮПАК: 3,3-бис (4-гидроксифенил) -2-бензофуран-1 (3Н)-он

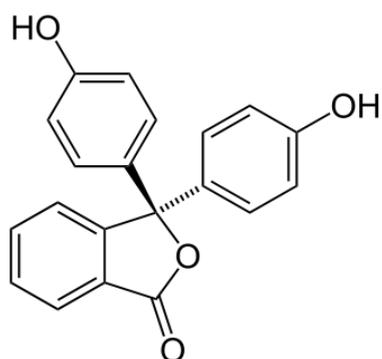


Рис. 23 Структурная формула фенолфталеина.

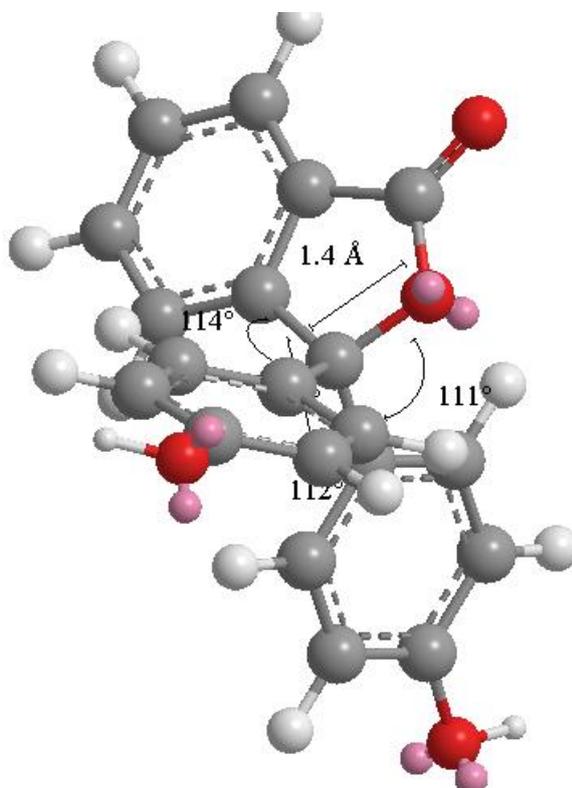
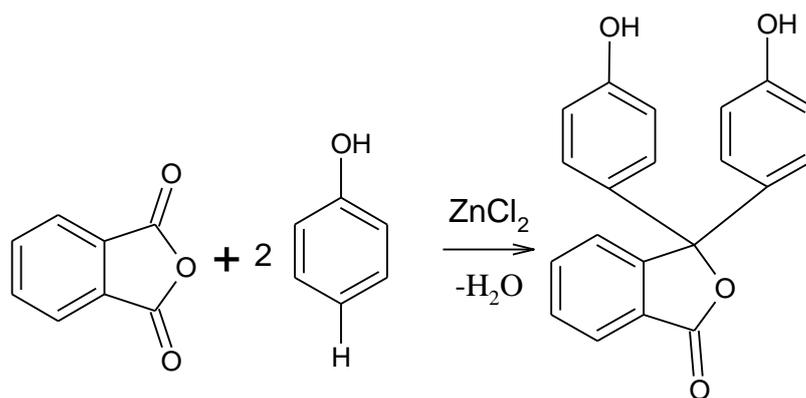


Рис. 24 Шаростержневая модель фенолфталеина.

Фенолфталеин мы можем увидеть в лаборатории в готовом виде, а также можем синтезировать его путем конденсации фталевого ангидрида с двумя эквивалентами фенола в кислых условиях (отсюда и название фенолфталеина).



Демонстрация термохромизма: бесцветный раствор фенолфталеина при нагревании переходит в розовый. Лактонное кольцо разрывается и депротонированная форма имеет малиновый цвет. Происходит осцилляция между 2 и 3 формами.

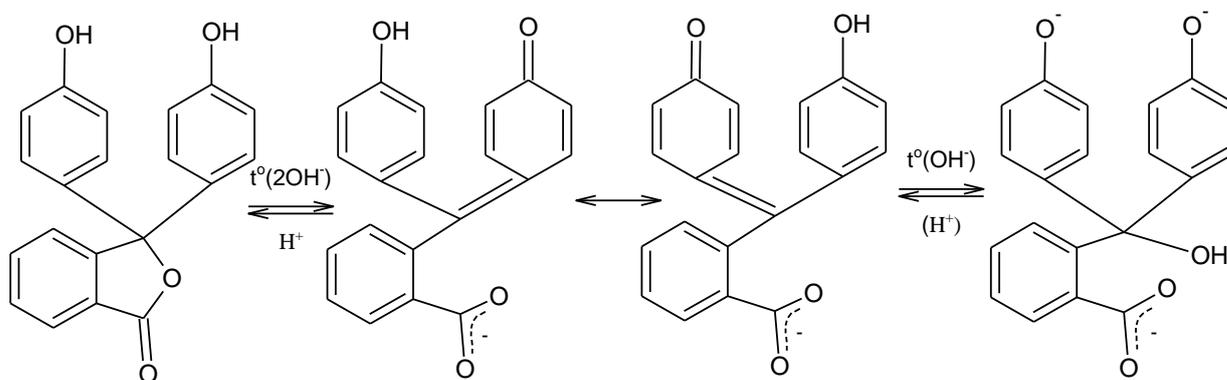
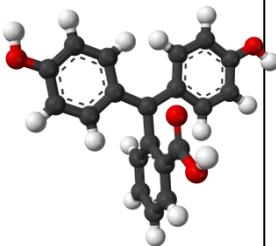
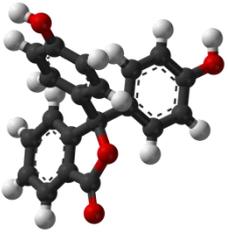
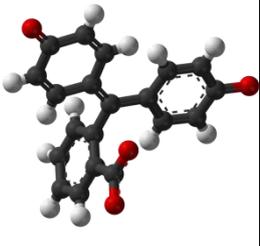
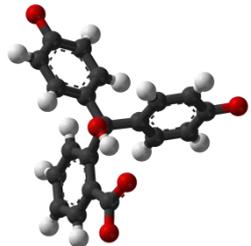


Таблица 6

Характеристики фенолфталеина в разных средах

Вид	$H_3\text{Инд}^+$	$H_2\text{Инд}$	Инд^{2-}	$\text{Инд}(\text{ОН})^{3-}$
	2	3	4	5
Состав				

1	2	3	4	5
Модель				
pH	<0	0-8,2	8,2-12,0	>13,0
Условия	Сильнокислый	Кислый или почти нейтральный	Щелочная	Сильнощелочная
Цвет	Оранжевый	Бесцветный	Розовый	Бесцветный

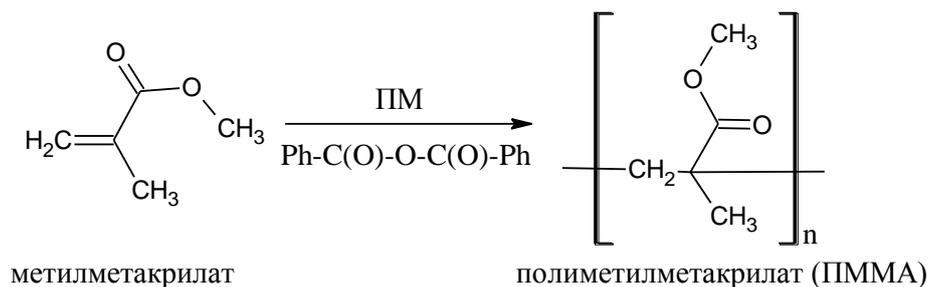
2.4 Термохромные полимеры

Некоторые вещества, которые были получены в процессе изучения термохромных соединений, были введены в полимер полиметилметакрилат.

2.4.1 Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии термохромных соединений

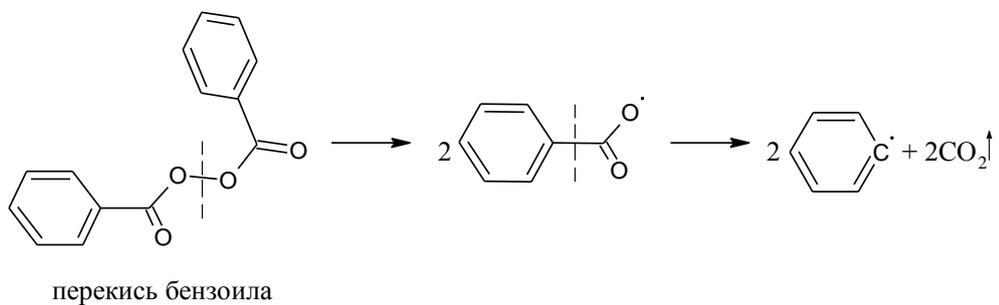
Радикальную полимеризацию проводят в растворе метилметакрилата. Термохромные вещества вводят непосредственно в процессе полимеризации мономера [42]. В качестве термохромных материалов использовали предварительно синтезированные вещества: $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$, Ag_2HgI_4 , Cu_2HgI_4 . В ходе полимеризации из метилметакрилата образуются окрашенные прозрачные полимерные термохромные материалы (методика синтеза см. Приложение 13).

Схема полимеризации метилметакрилата



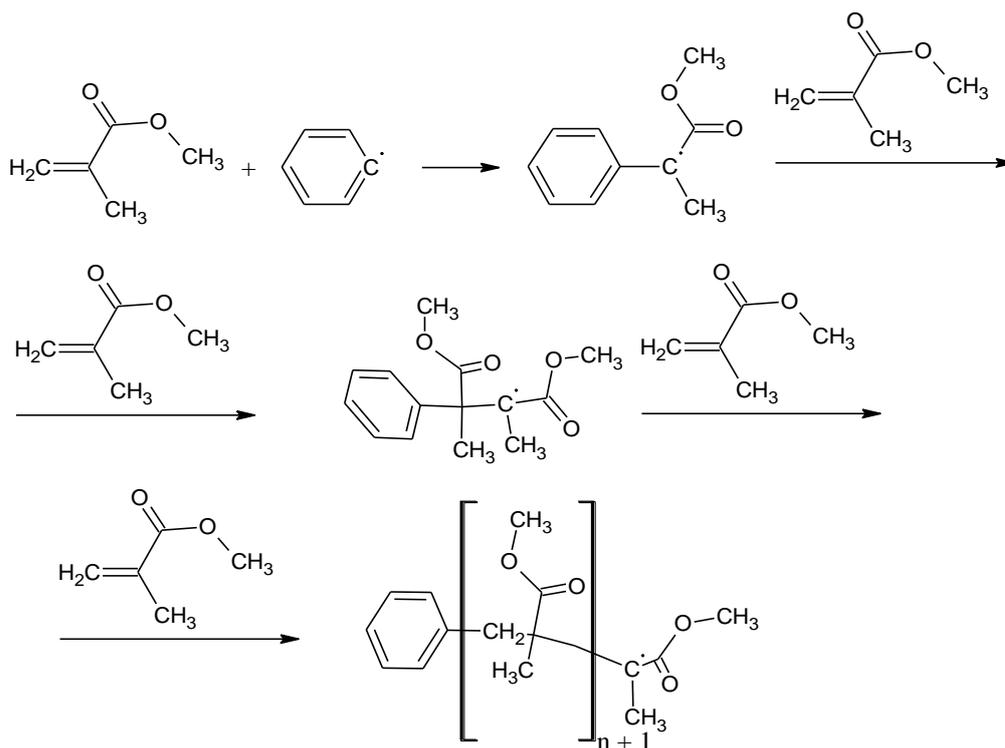
Механизм полимеризации метилметакрилата [5,9,11]

1. Иницирование радикальной полимеризации

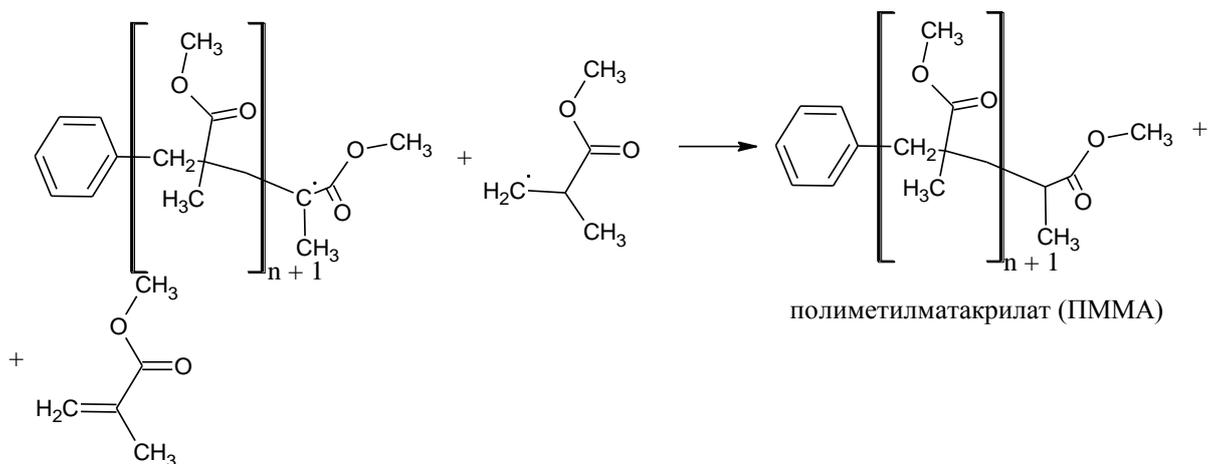


(методика синтеза перекиси бензоила см. Приложение 14).

2. Рост цепи



3. Обрыв цепи



2.4.2 Термохромизм гексакарбонил хрома

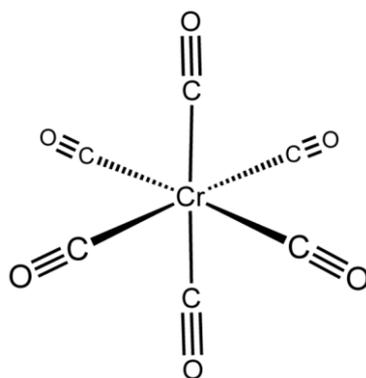
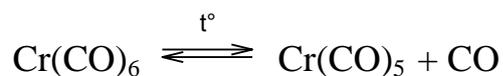


Рис. 25 Структурная формула гексакарбонил хрома.

Температурное воздействие на гексакарбонил хрома в пластмассовой матрице (~0,1% $\text{Cr}(\text{CO})_6$) вызывает появление глубокого желтого цвета в результате термодиссоциации гексакарбонила. Выделяющийся внутри пластмассы CO никуда не может уйти, поэтому примерно за 4 ч при комнатной температуре происходит рекомбинация:



ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ

В процессе практической работы, проведенная в предложенной главе, мы изучили литературу и провели синтезы термохромных соединений. Мы синтезировали различные соединений, обладающие термохромизмом, у которых были определены некоторые константы соответствующие литературным данным ($T_{пл}$, хроматографическая чистота, растворимость, T перехода).

В процессе планирования и проведения синтеза многие методики получения были адаптированы для полумикрометода и осуществлены в обычной лаборатории. Это позволило нам синтезировать вещества с доступными реактивами и оборудованием.

Были выяснены причины термохромизма синтезированных соединений, проведена компьютерная обработка некоторых соединений для расчета силовых констант.

Данные методики могут быть включены в курс изучения неорганической и органической химии не только в ВУЗе, но и в школе, так как эти вещества обладают «шарм» эффектом. Это связано с тем, что подобные демонстрационные опыты с данными веществами обладают красочным эффектом, и это помогает в большей степени привлечь внимание школьников к уроку и предмету химии в целом.

ГЛАВА 3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВО ВНЕУРОЧНОЙ РАБОТЕ ПО ХИМИИ

Тема: «Синтез и исследование термохромных свойств некоторых соединений»

План:

1. Теоритические основы явления термохромизма.
2. Практическая работа: получение термохромных соединений

Теоритические основы явления термохромизма

Термохромизм – это изменение цвета при нагревании или охлаждении. Подобное изменение может быть 2-х видов – обратимым (исходный цвет может вернуться в исходно положение при охлаждении) и необратимым.

Говоря об обратимых термоиндикаторах, стоит отметить, что наиболее полно изученными являются пигменты обратимых термоиндикаторов, которые включают в себя двойные йодиды ртути с медью или серебром. Так же в этот ряд входят соединения, содержащие все три йодида (HgI_2 , CuI , AgI). Подобные соединения применяют в интервале температур от 45°C до 100°C . Первым, кто предложил термочувствительный пигмент состава $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{HgI}_4$ ($X \leq 2$), который может иметь любую критическую температуру в интервале $30-70^\circ\text{C}$, стал Н. Хоригути [1]. Однако, серьезным недостатком подобных пигментов является возникновение коррозии металла, образующаяся на металлах, на которые наносятся данные пигменты. Это связано с тем, что металлы реагируют с йодидами, тем самым вытесняя ртуть. Исходя из вышесказанного, рекомендуется при непосредственном их нанесении организовывать защиту металлической поверхности, или же наносить их

на ленты из ткани, бумаги, нержавеющей фольги и т. п., после чего их следует наклеивать на интересующий нас участок поверхности.

Для изготовления обратимых термоиндикаторов могут быть использованы и следующие пигменты:

1. хлористый кобальт (бесцветный при комнатной температуре и синий при повышенной);
2. бромистая медь в слабом растворе (желтый — коричневый);
3. цианид меди и железа (розовый — черный);
4. двухсернистый мышьяк (оранжевый— коричневый);
5. окись и сульфид ртути (красный — черный);
6. хромат свинца — красная форма (красный — черный);
7. сернистый цинк (оранжевый — черный).

Термохромизм может наблюдаться в твердых веществах, жидкостях и газах. Механизм термохромизма — изменение под действием температуры агрегатного состояния или геометрии лиганда в металлокомплексе.

По своей сути, термохромизм — это разновидность явления, называемого «хромотропизмом», которое приводит к изменению цвета вещества под воздействием внешних факторов. Кроме того, «сольватохромизм», то есть изменение цвета растворенного вещества, вызванного изменением характера растворителя, теснейшим образом связана с термохромизмом, поскольку имеет изменения в цвете.

Так же стоит отметить, что термохромные вещества могут быть неорганические и органические.

В число неорганических термохромных соединений входят — оксиды индия, цинка, комплексы оксидов хрома и алюминия и т.д. Говоря о бытовом применении, например, для текстиля неорганические комплексы не подходят, так как требуют для изменения окраски высоких температур, при которых текстильный материал термодеструктурируется[24].

Органические термохромы могут обратимо изменять окраску по двум механизмам: прямому или сенсibiliзирoванному. Прямой механизм обычно требуют относительно высоких температур, и так же не подходит для текстиля. Подобный механизм приводит к разрыву химических связей или к конформациям молекул. И то и другое явления приводят к появлению или изменению окраски. При нагреве могут также происходить структурные или фазовые изменения. Например, переход в жидкокристаллическое состояние и, как следствие, появление структурной окраски за счет чисто физических, оптических явлений (интерференция, преломление, дифракция и др.).

Стоит отметить, что при нагреве стереоизомеризация требует относительно высоких температур ($>100^{\circ}\text{C}$). При глажении окрашенного азокрасителями текстиля на основе синтетических волокон потребитель часто наблюдает обратимое изменение оттенка окраски, как следствие, цис- и транс- изомерии азосоединений. Разрыв химических связей, который в итоге приводит к обратимому появлению окраски, как и в случае фотохромии, связан с формированием цепочки сопряженных двойных связей. Подобное поведение присуще производным спиропиранов (60 – красный цвет, 70 – синий).

Практическая работа

Тема практической работы: «Синтез и исследование термохромных свойств комплексных соединений».

Цель практической работы: Осуществить синтез термохромных соединений и продемонстрировать их свойства.

Задачи:

Образовательная: изучить методики и осуществить синтезы некоторых термохромных соединений;

Воспитательные: продолжить формирование научно-материалистического мировоззрения на примере изучения термохромных свойств разнообразных веществ;

Развивающая: развивать у учащихся умение наблюдать, сравнивать, анализировать и логически излагать свои мысли.

Тип занятия: практическая работа.

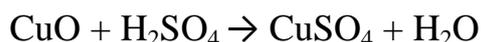
Дидактический подход: дедуктивный.

Методы: общий-исследовательский, конкретные-практическая работа.

Обеспечение урока: мультимедийное сопровождение, оборудование (4 химических стакана, измерительный цилиндр, фильтровальная бумага, стеклянная палочка, фильтровальная бумага, спиртовка, спички, фарфоровая чаша, водяная баня, воронка Бюхнера, колба Бунзена, пробирки, 3 конические колбы на 100 мл), реактивы (H_2SO_4 разбавленная, HCl разбавленная, CuO_2 , CuSO_4 , хлорид диэтиламмония, 2-пропанол, хлорид меди (II), этанол, этилацетат).

Опыт 1 Синтез сульфата меди (II)

1. Записать уравнение реакции получения сульфата меди (II)



Реакция между разбавленной серной кислотой и оксидом меди II является типичным примером реакции между кислотой и основанием с образованием соли и воды. Оксид меди II нерастворим в воде, тогда как сульфат меди (II) является растворимым. Оксид меди (II) добавляют к кислоте до тех пор, пока кислота не будет полностью нейтрализована. Избыток оксида меди II можно затем отфильтровать, оставив только раствор сульфата меди (II). Реакция происходит быстрее, если используется горячая серная кислота.

2. Осуществить синтез сульфата меди (II) по предложенной методике.

25 мл H_2SO_4 (разб) влить в химический стакан. Закрепить стакан на штативе и нагреть с помощью спиртовки пока кислота не начнет закипать. Убрать спиртовку и добавить один шпатель оксида меди (II) к горячей кислоте, перемешивать смесь стеклянной палочкой после каждого добавления оксида. Продолжайте добавлять оксид меди до тех пор, пока не растворятся, должно оставаться небольшое количество оксида меди. Отфильтровать горячий раствор. Фильтрат упарить.

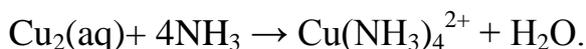
3. Найти выход продукта.
4. Продемонстрировать термохромные свойства полученного вещества. Отметить происходящие изменения.

При нагревании голубой пентагидрат последовательно отщепляет две молекулы воды, переходя в тригидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (этот процесс, выветривание, медленно идёт и при более низких температурах [в т.ч. при $20\text{-}25^\circ\text{C}$]), затем в моногидрат (при 110°C) $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и выше 258°C образуется безводная соль белого цвета. Поместить вещество в эксикатор с водой, постепенно вещество приобретает голубой цвет.

5. Результаты опытов оформить в рабочие тетради.

Опыт 2. Синтез комплекса иодида тетраамминамеди (II)

1. Записать уравнение реакции получения иодида тетраамминамеди (II)



2. Осуществить синтез иодида тетраамминамеди (II) по предложенной методике.

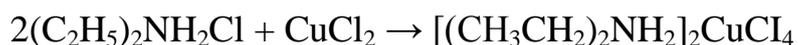
В пробирку помещают 0,5 г (197 ммоль) сухого I_2 , 5 г (33,4 ммоль) KI , 5мл H_2O и каплю 4М уксусной кислоты. Добавляют 1г порошкообразной меди и нагревают при перемешивании на водяной бане 15-20 мин, до обесцвечивания раствора. Вылить теплый раствор в колбу Эрленмейера емкостью 50 мл, содержащую 25 г ледяной воды. Осаждение CuI происходит немедленно. Перемешивают смесь в течение 10 мин, раствор центрифугируют, далее сливают надосадочную жидкость путем

декантации. К влажному веществу приливают 1 мл концентрированного аммиака на воздухе, образуется раствор синего цвета.

3. Найти выход продукта.
4. Продемонстрировать термохромные свойства полученного вещества: нагреть до 350°C в запаянной капиллярной трубке. Отметить происходящие изменения.
5. Результаты опытов оформить в рабочие тетради.

Опыт 3. Термохромные соединения ряда бис(диэтиламмоний) тетрахлорида меди (II)

1. Записать уравнение реакции получения бис(диэтиламмоний) тетрахлорида меди (II).



2. Осуществить синтез соединений

Поместить 2,20г хлорида диэтиламмония в сухую коническую колбу объемом 100 мл. Добавить 15мл 2-пропанола. Аналогично, поместить 1,72 г хлорида меди (II) в коническую колбу объемом 100 мл и добавить 3мл этанола. Разогреть растворы (осторожно, например, на паровой бане), пока твердые частицы полностью не растворятся (раствор постоянно перемешивать).

Подготовьте раствор 2-пропанола в этилацетате путем смешивания 2мл 2-пропанола и 8мл этилацетата в стакане. Добавляют раствор диэтиламмония в раствор хлорида меди и нагревают смесь на паровой бане в течение 3-4 минут. Немедленно добавьте смесь 2-пропанол-этилацетат в колбу и дайте ей остыть до комнатной температуры. Охлаждают смесь на ледяной бане; Зеленые кристаллы должны начинать формироваться. Если кристаллы не образуются, поцарапать колбу стеклянной палочкой или использовать кристаллы затравки, которые должны инициировать кристаллизацию продукта. После 10-15 минут охлаждения во льду отфильтровывают кристаллы с помощью воронки Бюхнера, вымывают

оставшиеся кристаллы из колбы с помощью 10мл этилацетата и высушивают кристаллы в течение 10 минут.

3. Найти выход продукта.
4. Продемонстрировать термохромные свойства полученного вещества: погреть на фарфоровой чаше. Отметить происходящие изменения.
5. Результаты опытов оформить в рабочие тетради.

План оформления практической работы

1. Уравнение реакции получения термохромных соединений.
2. Краткое описание проведения синтезов.
3. Выход продукта реакции.
4. Цвет исходного сухого и увлажненного вещества, и цвет сухого и увлажненного вещества после нагревания.

ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ

Подводя итоги третьей главы, стоит отметить, что проект данного внеурочного мероприятия использован нами для работы со школьниками, которые углубленно изучают химию и заинтересованы в дальнейшем изучении исследуемой нами темы.

В процессе урока, школьниками были проведены соответствующие опыты, на основе которых были составлены проекты «Влияние температуры на изменение цвета координационных соединений». В дальнейшем группа школьников из 35 лицея города Челябинска представила эти работы на российской научно-социальной программе для молодежи и школьников «Шаг в будущее» и была удостоена звания лауреата в Москве и в этом году в Челябинске другая группа была награждена дипломом 3 степени за лучшую творческую работу по химии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время термохромные вещества используются недостаточно часто, однако мы считаем, что они могут найти свое применение во многих отраслях производства. Красочность данных опытов на уроке химии может привлечь внимание школьников и развить их интерес к предмету в целом, что в свою очередь позволит популяризировать науку среди школьников.

В ходе написания выпускной квалификационной работы можно сделать следующие выводы:

1. В научной литературе имеются сложные методики получения термохромных веществ, которые были адаптированы для обычной лаборатории.

2. В рамках дипломного исследования нами на основе этих методик были проведены синтезы некоторых термохромных веществ. Вещества были проверены с определением физико-химических констант.

3. По итогам работы была опубликована статья в НИЦ «Аэтерна», составлен план внеурочного мероприятия, которое было проведено со школьниками лицея №35.

В перспективе работу необходимо продолжать, так как синтезы термохромных соединений постоянно совершенствуются и публикуются в научно-популярной литературе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абрамович, Б. Г. Цветовые индикаторы температуры [Текст]/ Б.Г. Абрамович, В.Ф. Картавцев. – М.: Энергия, 1978. – 216с.,ил.
2. Гинсбург, О.Ф. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений [Текст]/ О. Ф. Гинсбург, В.С. Завгородний, Л.М. Зубрицкий и др.// Отв. Ред. О.Ф. Гинсбург. – М.: Высшая школа, 1989. – 319 с.
3. Кемптер, Г. Органикум. Практикум по органической химии в 2 т. Пер. с нем. доктора хим. Наук В. М. Потапова [Текст]/ Г. Кемптер.– М.: Мир, 1979. – 208 с.
4. Кирхнер, Ю. Тонкослойная хроматография [Текст]/ Ю. Кирхнер // Отв. Ред. Г. Березкина. – М.: «Мир» 1981.
5. Кларк, Т. Компьютерная химия [Текст]/ Т. Кларк.– М.: Мир, 1990. – 383 с., ил.
6. Платэ, А.Ф. Синтез органических препаратов т.2. [Текст] / А.Ф. Платэ.– М.: Химия, 1949. – 623 с.
7. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей [Текст]/ Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с., ил.
8. Фадеев, Г.Н. Химия и цвет [Текст]/ Г.Н. Фадеев.– М.: Просвещение, 1983. – 160 с., ил.
9. Чертков, И.Н. Эксперимент по полимерам в средней школе [Текст]/ И.Н. Чертков.– М.: Просвещение, 1971. – 119 с., ил.
10. Ahluwalia, V.K. Laboratory Techniques in Organic Chemistry[Текст]/ V.K Ahluwalia, P. Bhagat, R. Aggarwal.– New Delhi, India, 2005 – 208p.
11. Aldoshin, S.M. Organic Photochromic and Thermochromic compounds (Vol. 2) [Текст] / S. M. Aldoshin, J. C. Carno, R. J. Gugliemetti (Ed.).– Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 1999 – 297 p

12. Anderson, D. N. The Crystal Structure of Bis(isopropylammonium)-tetrachlorocuprate (II) [Текст] / D. N. Anderson, R. D. Willett // *Inorganica Chimica Acta*, – 1974. – №8. – С.167 – 175.
13. Babulanam, S.M. Thermo-chromic VO₂ films for energy-efficient windows [Текст] / S.M. Babulanam, T.S. Eriksson // *Solar Energy Materials*. – 1987. – № 16. – С. 347–363.
14. Bamfield, P. Chromic Phenomena The Technological Applications of Colour Chemistry [Текст] / P. Bamfield // L.: 2001. – 374 с.
15. Berry, D.E. Synthesis and Characterization of a Stable Verdazyl Radical and a Related Boron-Containing Heterocycle [Текст] / D. E. Berry, R. G. Hicks, J.B. Gilroy // *J. Chem. Educ.* – 2009. – № 86. – С. 76–79.
16. Blatt, A.H. Органические реакции [Текст] / А. Н. Blatt.– М.: изд-во Иностранной литературы, 1963. – 555 с.
17. Bloomquist, D.R. Thermo-chromism in Copper(II) Halide Salts. Bis(isopropylammonium) Tetrachlorocuprate(II) [Текст] / D.R. Bloomquist, R.D. Willett, H.W. Dodgen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – №103. – С. 2610-2615.
18. Bloomquist, D.R. Thermo-chromic phase transitions in transition metal salts [Текст] / D.R. Bloomquist. R.D. Willett // Elsevier. – 1982. – №47. – С.125–164.
19. Bukleski, M. Preparation and Properties of a Spectacular Thermo-chromic Solid [Текст] / M. Bukleski // *J. Chem. Educ.* 2009. – №86(1). – С 30.
20. Burr, A.A. *Trans. Faraday Soc* / . A.A. Burr, E. J. Levellyn, G. F. Lothian– 1964, v. 60, p. 2177 – 2178.
21. Byrne, J.P. Thermodynamic data from the thermo-chromic effect. An undergraduate physical chemistry experiment [Текст] / J.P. Byrne // *J.Chem. Educ.* 1978. – №55(4). – С 267.
22. Campbell, D.J., Improvements to the Whoosh Bottle Rocket Car Demonstration [Текст] / D.J Campbell, F.A. Staiger, C.N. Jujjavarapu. // *J. Chem. Educ.* 2015. – №89. – С 1687–1691.

23. Choi, S. Thermochromic Tetrachlorocuprate(II) [Текст] / S. Choi, J. A. Lamabee // J. Chem. Educ. – 1989. – №66. – С. 774–776.
24. Chowdhury, M.A. Application of thermochromic colorants on textiles: temperature dependence of colorimetric properties [Текст] / M.A. Chowdhury, B. S. Butola. // Coloration Technology. – 2012. – № 129. – С. 232–237.
25. Corval, A. Photochromism and Thermochromism Driven by Intramolecular Proton Transfer in Dinitrobenzylpyridine Compounds [Текст] / A. Corval, K. Kuldova, Y. Eichen, Z. Pikramenou // J. Phys. Chem. – 1996. – №100. – С.19315–19320.
26. Costello, K. Exploration of Thermochromic Materials Using Experimental and Theoretical Infrared and UV–Visible Spectroscopy [Текст] / K. Costello, K.T. Doan, K. L. Organtini // J. Chem. Educ. – 2014. – №91(6).– С. 883–888.
27. Cotton, F.A. Progress in inorganic chemistry[Текст] / F. A. Cotton.– NY-L.: 1963. – 464 с.
28. Crano, J.C., Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism [Текст] / J.C. Crano, R.J. Guglielmett i// Springer Science & Business Media. 2006–С. 473
29. Crano, J.C. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds [Текст] / J. C. Crano, R. J. Guglielmetti // N. Y.: Plenum Press, vol. 1 and 2, 1999. – 359 с.
30. Cui, A. Preparation and Thermochromic Properties of Copper(II)-N,N-Diethylethylenediamine Complexes [Текст] / A. Cui, X. Chen, L. Sun, J. Wei, J. Yang, H. Kou // J. Chem. Educ. – 2011. – № 88 (3). – С. 311–312.
31. Day, J.H. Thermochromism [Текст] / J. H. Day // Chem.Rev.1963. – №63.–С 65–80.

32. Ewbank, P.C. Synthesis, Characterization and Properties of Regioregular Polythiophene-based Materials [Текст] / P.C. Ewbank, M.C. Stefan // 2009. – 217 с.
33. Fergason, J.L. Experiments with Cholesteric Liquid Crystals [Текст] / J.L. Fergason // American Journal of Physics. – 1970. – № 28. – С. 425.
34. Fernelius, C.W. Inorganic Syntheses [Текст] /C.W Fernelius, L.F. Audieth, H.S. Booth // L.: 1946, vol 2. – 293 с.
35. Ferrara, M. Materials that Change Color Smart Materials, Intelligent Design [Текст] / M. Ferrara, M. Bengisu // 2014. – 139 с.
36. Fukuda, Y. Inorganic Chromotropism [Текст] / Y. Fukuda // Japan 2007. – 333с.
37. Fukuda, Y. Inorganic Thermochromism [Текст] / K. Sane , Y. Fukuda // Japan 1987. – 134 с.
38. Gangoll, S. The Dictionary of Substances and their Effects [Текст] / S. Gangoll // L.: 1999. – 916 с.
39. Garnovskii, A. Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds[Текст] / Garnovskii, A – 1999. – 244 с.
40. Gattermann, L. Laboratory methods of organic chemistry[Текст] / L. Gattermann. – NY.: 1937. – 435 с.
41. Gray G. W. The Mesomorphic Behaviour of the Fatty Esters of Cholesterol. [Текст] / G. W. Gray // Nature. – 1956. – № 1956. – С. 3733–3739.
42. Guzman, G. Thermochromic transition-metal oxides [Текст] /Guzman, G.// Sol-gel technologies tor glass producers and users.– 2004. – С. 271–276.
43. Hadjoudis, E. Effect of Crystal and Molecular Structure on the Thermochromism and Photochromism of some Salicylidene-2-Aminopyridines [Текст] / E. Hadjoudis,I. Moustakali-Mavridis, J. Xexakis // Israel Journal of Chemistry. – 1979. – № 18. – С. 202–207.
44. Hallcrest, Inc Handbook of Thermochromic Liquid Crystal Technology [Текст] / Hallcrest, Inc // 1991. – 34 с.

45. Harada, J. Crucial Role of Fluorescence in the Solid-State Thermochromism of Salicylideneanilines [Текст] / J. Harada, T. Fujiwara, K. Ogawa // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – №129 (51). – С. 16216–16221.
46. Harlow, R.L. Crystal Structures of the Green and Yellow Thermochromic Modifications of Bis(N-methylphenethylammonium)Tetrachlorocuprate(II) [Текст] / R. L. Harlow, W. J. Wells // Inorganic Chemistry.– 1974. – № 9. – С. 2106–2111.
47. Jeffrey G. Hughes Thermochromic solids[Текст] / G. Hughes Jeffrey // J. Chem. Educ.– 1998. – №71 (1). – С. 57
48. Johan, O.D., Hassin, M. M., Investigation on Dielectric Constant of Zinc Oxide [Текст] / Johan, Ooi M. D // Modern Applied Science – 2009. – №2. – Vol 3.– С 110 – 116.
49. Koelsch, C.F. Steric factors in thermochromism of spiropyrans and in reactivities of certain methylene groups [Текст] / C. F. Koelsch // J. Org. Chem. – 1951. – №16 (9). – С. 1362–1370.
50. Kuroiwa, K. Heat-Set Gel-like Networks of Lipophilic Co(II) Triazole Complexes in Organic Media and Their Thermochromic Structural Transitions [Текст] / K. Kuroiwa, T. Shibata // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – № 126 (7). – С. 2016–2021.
51. Levitus, M. Photochromism and Thermochromism of Phenanthrospiropyrone in Poly(Alkyl Methacrylates) [Текст] / M. Levitus, P. F. Aramendia // J. Phys. Chem. – 1999. –№103. – С. 1864–1870.
52. Lin, J. Thermochromism in Yttrium Iron Garnet Compounds [Текст] /J. Lin, K. Diefenbach // Inorg. Chem. – 2013. –№52. – С. 13278–13281.
53. Macnair, R.N. Fatigue mechanism for thermochromism in leucosulfites of triphenylmethane compounds[Текст] / R. N. Macnair // J. Org. Chem. – 1968. – № 33 (5). – С. 1945–1947.
54. Matharu, S. Photochromic polymers for optical data storage: azobenzenes and photodimers [Текст] / S. Matharu, P.S. Ramanujam // 2010. – 234 с.

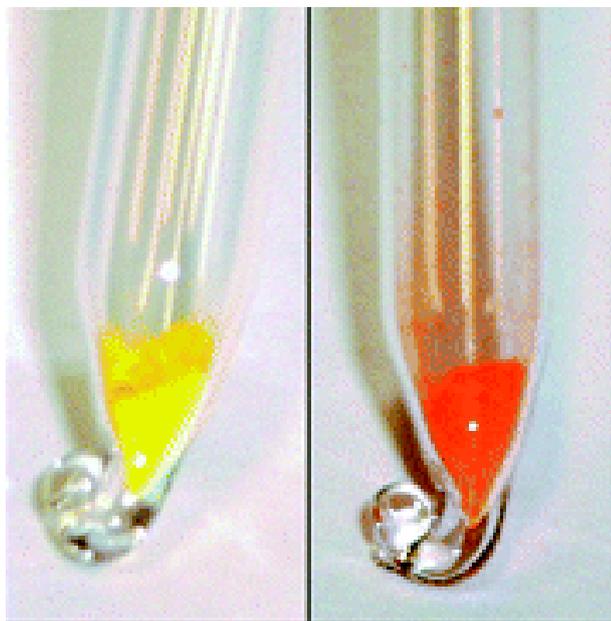
55. Meislich, H. Theory and problems of organic chemistry [Текст] / H. Meislich, H. Nechamkin, J. Sharefkin, // B. – 1999. – 469 с.
56. Miller, R.D. Alkoxy-Substituted Poly(diarylsilanes): Thermochromism and Solvatochromism [Текст] / R. D. Miller, R. Sooriyakumaran // American Chemical Society. – 1988. – №21. – С. 3120–3122.
57. Nguyen V.D. Microwave Mapping Demonstration Using the Thermochromic Cobalt Chloride Equilibrium [Текст] / V.D. Nguyen, K.R. Birdwhistell // J. Chem. Educ. – 2014. – № 91 (6). – С. 880–882.
58. Nick, S. Grun, gelb, rot – Das Ampel-Thermochrom [Текст] / S. Nick, G. Ledwig // Chemkon – 2013. – №20. – С 85 – 86
59. Nineham A.W. The Chemistry of Formazans and Tetrazolium Salts [Текст] / A.W. Nineham // Chem. Rev. – 1955. – № 55 (2). – С. 355–483.
60. Norris, I.D. Thermochromism in Optically Active Polyaniline Salts [Текст] / I. D. Norris, L. A. P. Kane-Maguire. // American Chemical Society. – 1998. – №31. – С. 6529–6533.
61. Nunzio, M.R. Photochromism and Thermochromism of some Spirooxazines and Naphthopyrans in the Solid State and in Polymeric Film [Текст] / M. R. Nunzio, P. L.Gentili. // J. Phys. Chem. – 2010. – № 114 (13). – С. 6123–6131.
62. Ogawa, K. Thermochromism of Salicylideneanilines in Solution: Aggregation-controlled Proton Tautomerization [Текст] / K. Ogawa, J. Harada // J. Phys. Chem. – 2001. – №105. – С. 3425–3427.
63. Oort J. M. Preparation of a simple thermochromic solid [Текст] / J. M.Oort // J. Chem. Educ. – 1998. – № 65 (1). – С. 84.
64. Parmeggiani F. Preparation and Luminescence Thermochromism of Tetranuclear Copper(I)–Pyridine–Iodide Clusters [Текст] / F.Parmeggiani, Sacchetti A // J. Chem. Educ. 2012. – №89. – С 946–949.
65. Piard, J. Influence of the Solvent on the Thermal Back Reaction of One Spiropyran[Текст] / J. Piard. // J. Chem. Educ. – 2014. – № 91 (12). – С. 2105–2111.

66. Pornputtkul, Y. Redox Behavior of Poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) and Its Remarkable Thermochromism, Solvatochromism, and Ionochromism [Текст] / Y. Pornputtkul, E. V. Strounina // American Chemical Society. – 2010. – №43. – С. 9982–9989.
67. Qian, X. Bioinspired Multifunctional Vanadium Dioxide: Improved Thermochromism and Hydrophobicity [Текст] /X. Qian, N. Wang, Y. Li // Langmuir. – 2014. – №30. – С. 10766–10771.
68. Rawashdeh-Omary, M.A. Luminescence Thermochromism in Dicyanoargentate(I) Ions Doped in Alkali Halide Crystals [Текст] / M.A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary // J. Phys. Chem. – 2000. –№104. – С. 6143–6151.
69. Riley, M.J. Thermochromism and Structure of Piperazinium Tetrachlorocuprate(II) Complexes [Текст] /M.J. Riley, D. Neill, P.V. Bernhardt // Inorg. Chem. – 1998. –№37. – С. 3635-3639.
70. Seeboth, A. Thermochromic and Thermotropic Materials [Текст] / A. Seeboth, D. Löttsch // 2013. – 208 с.
71. Sunamoto J. Solvatochromism and Thermochromism of Cobalt complexes solubilized in Reversed Micelles [Текст] / J. Sunamoto, T. Hamada // Bulletin of the chemical society of Japan – 1978. – № 51 (11). – С. 3130–3135.
72. Tapuhi, Y. Thermochromism and Thermal E,Z Isomerizations in Bianthrone [Текст] / Y. Tapuhi, O. Kalisky, I. Agranat // J. Org. Chem. – 1979. –№12. – С.1949–1952.
73. Vallée, A. Synthesis and Properties of a Thermochromic Spin Crossover Fe II Complex: An Undergraduate Coordination Chemistry Laboratory Experiment [Текст] / A. Vallée C. Train// J. Chem. Educ. – 2013. – № 90 (8). – С. 1071–1076.
74. Wei, X. Solar-thermochromism of Pseudocrystalline Nanodroplets of Ionic Liquid–Ni(II) Complexes Immobilized inside Translucent Microporous

- PVDF Films [Текст] / X. Wei, L. Yu, X. Jin. // *Advanced Materials*. – 2009. – № 21. – С. 776–780.
75. Willett, R.D. Thermochromism in Copper(II) Chlorides. Coordination Geometry Changes in CuCl_4^{2-} Anions [Текст] / R.D. Willett, J.A. Haugen // *Inorganic Chemistry*. – 1974. – № 10. – С. 2510–2513.
76. Willett, R.D. Thermochromism in Copper(II) Chlorides. Coordination Geometry Changes in CuCl_4^{2-} Anions [Текст] / R.D. Willett, J.A. Haugen // *Inorganic Chemistry*. – 1974. – № 12. – С. 2919–2921.
77. Woollins, J.D. *Inorganic Experiments* [Текст] / J.D. Woollins // L.: 2009, vol 3. – 482c.
78. Yuan, C. Side-Chain Effect on the Nature of Thermochromism of Polysilanes [Текст] / C. Yuan, R. West // *American Chemical Society*. – 1994. – №27. – С. 629–630.
79. Yuasa, J. Thermochromism of Metal Ion Complexes of Semiquinone Radical Anions. Control of Equilibria between Diamagnetic and Paramagnetic Species by Lewis Acids [Текст] / J. Yuasa, T. Suenobu, S. Fukuzumi // *J. Phys. Chem.* – 2005. – №109. – С. 9356–9362.
80. Zayat, M. *Sol–Gel Optical and Electro-Optical Materials* [Текст] / M.Zayat, D.Almendo, V.Vadillo, D.Levy // – 2015, – №40, – С. 1239-1261.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Изменение цвета Ag_2HgI_4 и Cu_2HgI_4 Рис. 26 Ag_2HgI_4 : Желтый \rightleftharpoons Оранжевый, при $50,7^\circ\text{C}$ Рис. 27 Cu_2HgI_4 : Красный \rightleftharpoons Черный, при $67,0^\circ\text{C}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УДК 546.05

Е.А.Ярина

студент 4 курса естественно-технологического факультета

Научный руководитель: В.В. Меньшиков

доцент кафедры химии и методики обучения химии

Г. Челябинск, ЧГПУ Российская Федерация

Свойства термохромных веществ

Аннотация: В данной статье рассмотрено явление термохромизма и термохромные вещества, а также дается определение этим веществам, формируются их основные свойства и характеристики. Показано, что они имеют важное значение в жизни человека.

Ключевые слова: термохромизм, термохромные вещества.

Термохромизм - это свойство вещества изменять цвет обратимо при нагревании или охлаждении.

Впервые систематическое исследование термохромных веществ было проведено Хьюстоном в 1871 году. Нагрев ряд твердых веществ на медных проволоках над горелкой Бунзена, ученый описал те соединения, изменение цвета которых было полностью обратимым. Веществ, обладающих такими свойствами, мало в природе. Но также есть и материалы, которые могут демонстрировать необратимые изменения цвета.^[2]

В настоящее время термохромные вещества достаточно часто используются в быту. Человеком создано немало предметов, обладающих термохромными свойствами. Например, постельное белье, которое меняет свой цвет в зависимости от температуры тела человека; лаки для ногтей, кружки, платья, ювелирные украшения и т.п. Эти вещи широко используются, но уверены ли мы, что эти вещи безопасны для человека?

Среди неорганических веществ термохромизмом обладает йодид ртути (HgI_2), а также Ag_2HgI_4 , Cu_2HgI_4 .^[5] Мы все прекрасно знаем, что ртуть -

ядовитое вещество, и потому не рекомендуем их использовать. В настоящее время известно много новых соединений, которые можно применять, не причиняя вред здоровью.

Термохромные явления можно наблюдать в твердых, газообразных и жидких телах, в том числе в растворах.

Термохромные вещества разделяют на классы:

1. Жидкокристаллические - обладающие интересным свойством - при незначительном изменении температуры изменяют свою структуру таким образом, что падающий на них луч света отражается с изменением различных цветов.^[1]
2. Фульгиды - класс органических фотохромов, отличающихся высокой стабильностью окрашенной формы как к длительному освещению, так и к термическому воздействию.^[2]
3. Термохромные вещества плавления изменяют свой цвет в результате плавления одного или нескольких компонентов, имеющих строго определенные температуры плавления.
4. Люминесцентные вещества - это разновидность люминофоров, которые в зависимости от температуры изменяют либо яркость, либо цвет свечения.
5. Координационные соединения.
6. Полимеры изготовленные на основе термохромов и др

Факторы, влияющие на изменение цвета: фазовый переход, изменение геометрического строения лиганда, равновесия между различными молекулярными структурами или числа молекул растворителя в координационной сфере. Одной из основных причин процесса термохромного перехода является возникновение изменений в координационном геометрическом строении хромофора.

Исследования термохромных веществ ведутся студентами Челябинского Государственного Педагогического Университета. Они выявляют эффективные методики получения термохромных веществ, синтезируют и

применяют на практических работах в школах. Это делается для того, чтобы привлечь внимание учащихся к науке химии, путем проведения интереснейших опытов. Например, был описан опыт с термохромными соединениями.^[4] Одно из легко получаемых термохромных веществ является $(C_7H_7N_2)_2[CuCl_4]$.^[6] Для ускорения процесса получения в лабораториях можно использовать синтез термохромных веществ в микроволновой печи. В университете созданы интересные лабораторные работы, которые помогают студентам и школьникам изучать свойства термохромных веществ.

Термохромные вещества в наше время широко используют. В медицине их применяют как предупреждающие индикаторы, тесты на выявление применения наркотических веществ, обнаружение подкожных раковых образований, диагностику сосудистых заболеваний, фармакологические тесты. Также их применяют в различном оборудовании, двигателях, микроволновых печах, а также в аэрокосмических и инженерных исследованиях и в эстетическом варианте (реклама, украшения, ювелирные изделия, ткани, одежда), в косметических препаратах, в качестве датчиков. Выпускается термохромная бумага для лазерных принтеров, на основе этих соединений. И этот список не является исчерпывающим. Именно поэтому термохромные вещества постоянно нуждаются в развитии и в улучшении своих свойств.

Список использованной литературы:

1. Абрамович Б. Г., Картавцев В. Ф. Цветовые индикаторы температуры./М.: Энергия, 1978. – 216с.,ил.
2. Захс, Э. Р. Химия гетероциклических соединений./ Захс Э. Р., Мартынова В. П., Эфрос Л. С. – М.: Химия, 1979, № 4. – 459 с.
3. Chem. Rev. 1968, 68, 649
4. J. Chem. Educ. 2015, **76**, 1092.
5. J. Chem. Educ. 1988, **75**, 1.
6. Polyhedron. 2002, 21, 2561-2565

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Методики синтеза термохромных соединений M_2HgI_4

($M=Cu(I), Ag(I)$) И HgI_2

$M = Ag (I)$. Растворяют 0,081 г $Hg(NO_3)_2$ ($\rho=4,30$ г/мл) в кипящей воде. Добавляют 3,5 мл 10% KI ($\rho=3,13$ г/мл, $t_{кип}=1330^\circ C$, $n_D^{20}=1,667$). Выпавший осадок HgI_2 растворяют в 3,5 мл 10% раствора KI до получения прозрачного раствора. К этому раствору добавляют 3,5 мл раствора 10% $AgNO_3$ и кипятить в течение 5 минут. Отфильтровать желтый осадок Ag_2HgI_4 на фильтре с пористым вкладышем и высушить в эксикаторе с безводным $CaCl_2$. Выход=0,8 г (80%)

$M=Cu (I)$. Приготовить раствор $Cu(I)$ путем добавления 2,5 мл раствора 2,5 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в кипящий раствор 6 г $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ и 5 г $NaCl$ в 50 мл воды. Зеленоватый осадок растворить до получения желтого раствора. Растворить 1,6 г $Hg(NO_3)_2$ в 25 мл кипящей воды. HgI_4^{2-} ион, как в $Ag (I)$, подготовить, с использованием 10% KI . К этому раствору добавили горячий $Cu (I)$ раствора. После того, как красные и желтые кристаллы отфильтровали, их собирали, и они хранились в эксикаторе в течение недели до проведения анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Термохромное соединение $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$

Для приготовления препарата смешать 2 моль хлорида диэтиламмония с 1 молем хлорида меди (II).



Рис. 28 Установка для получения безводного CuCl_2



Хлорирование порошкообразной меди с последующей возгонкой проводились в трубчатой печи при температуре 600°C .

Безводный изопропиловый спирт.

95%-ный спирт встряхивают с водным 10% раствором едкого натра (взятым в количестве 10% от массы спирта), после чего отделяют от водного раствора, снова встряхивают с большим количеством раствора 10% раствора едкого натра, декантируют и перегоняют.

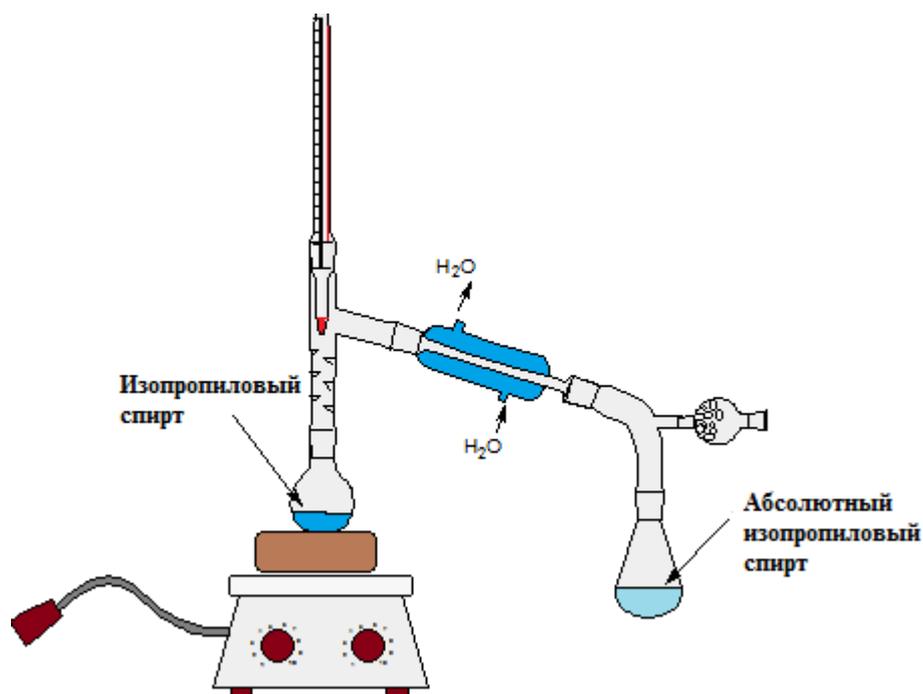


Рис. 29 Установка для перегонки спирта

15 мл абсолютного изопропилового спирта ($\rho=0,7851$ г/мл, $t_{\text{кип}}=82,4^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,3376$) добавить к 0,02 моль диэтиламин гидрохлорида. 1,35г (0,01 моль) безводного CuCl_2 растворить в 3 мл абсолютного этанола ($\rho=0,7893$ г/мл, $t_{\text{кип}}=78,4^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,3611$).

Оба раствора осторожно нагреть на водяной бане до полного растворения. Охладить в посуде со льдом до 5°C . Оставить на сутки в холодильнике для выпадения осадка. Если осадок не выпал, то выпарить раствор до кристаллизации, кристаллы просушить фильтровальной бумагой, затем осушить в эксикаторе над безводным CaCl_2 . Вещество хранить в закрытой пробирке.

2 способ получения

Поместить 2,2 г хлорида диэтиламмония в сухую коническую колбу объемом 100 мл. Добавить 15 мл абсолютного 2-пропанола ($\rho=0,7851$ г/мл, $t_{\text{кип}}=82,4^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,3376$). Аналогично, поместить 1,72 г хлорида меди (II) в коническую колбу объемом 100 мл и добавить 3 мл этанола ($\rho=0,7893$ г/мл,

$t_{\text{кип}}=78,4^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,3611$). Подогреть растворы на водяной бане, до полного растворения (раствор постоянно перемешивать).

Приготовить раствор 2-пропанола в этилацетате ($\rho=0,902\text{г/мл}$, $t_{\text{кип}}=77^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,3720$) путем смешивания 2 мл абсолютного 2-пропанола и 8 мл этилацетата. Раствор диэтиламмония добавляют в раствор хлорида меди (II) и нагревают смесь на водяной бане в течение 3-4 минут. Затем в колбу быстро добавляют смесь 2-пропанол-этилацетат и охлаждают до комнатной температуры. При охлаждении смеси на льду формируются зеленые кристаллы. Если кристаллы не образуются, вызвать кристаллизацию с помощью затравки или механическим перемешиванием. Отфильтровывают кристаллы с помощью воронки с пористым фильтром, вымывают оставшиеся кристаллы из колбы с помощью 10 мл этилацетата и высушивают кристаллы в сушильном шкафу при $90-100^{\circ}\text{C}$.

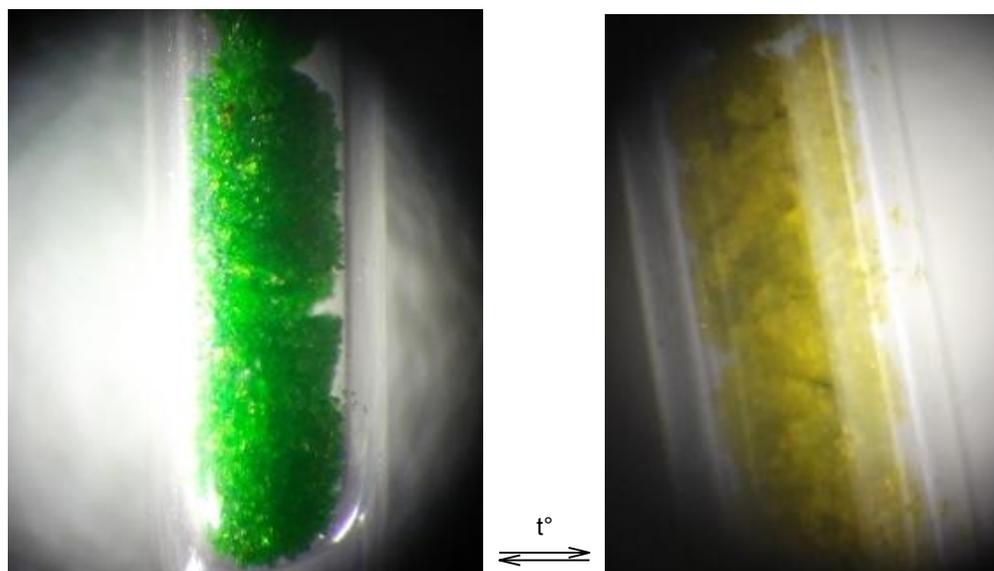


Рис. 30 Демонстрация термохромизма

Термохромное соединение $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{NiCl}_4$

Данное соединение мы получали аналогичным способом, что и предыдущие соединения $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$. Только вместо CuCl_2 мы брали безводный NiCl_2 , предварительно полученный при хлорировании порошкообразного никеля.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Синтез кластера $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Пиридин})_4$

(Синтез проводить под тягой!)

Получение CuI

0,75г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 2 мл воды, восстанавливают с небольшим избытком подкисленного 10% раствора сульфита натрия, и йодид меди (I) осаждали при добавлении 0,5 г кристаллов йодида калия.

Удобней реакцию проводить сразу в центрифужной пробирке, чтобы не происходило окисление меди кислородом воздуха. Центрифугируют суспензию для осаждения твердого вещества со скоростью вращения = 4М. Затем добавляют в пробирку 0,5 г аскорбиновой кислоты, которая предотвращает окисление.

Синтез кластера

Влажный CuI смешивают с раствором 0,5г KI в 2 мл ацетонитрила ($\rho=0,7875\text{г/мл}$, $t_{\text{кип}}=81,6^\circ\text{C}$, $n_D^{20}=1,3460$). Затем добавляют 1 мл раствора пиридина в 1 мл ацетонитрила. После добавления воды происходит образование эмульсии молочного цвета. После завершения осаждения соединения, отфильтровывают на воронке Шотта №4 и промывают 2-3 мл холодной воды.

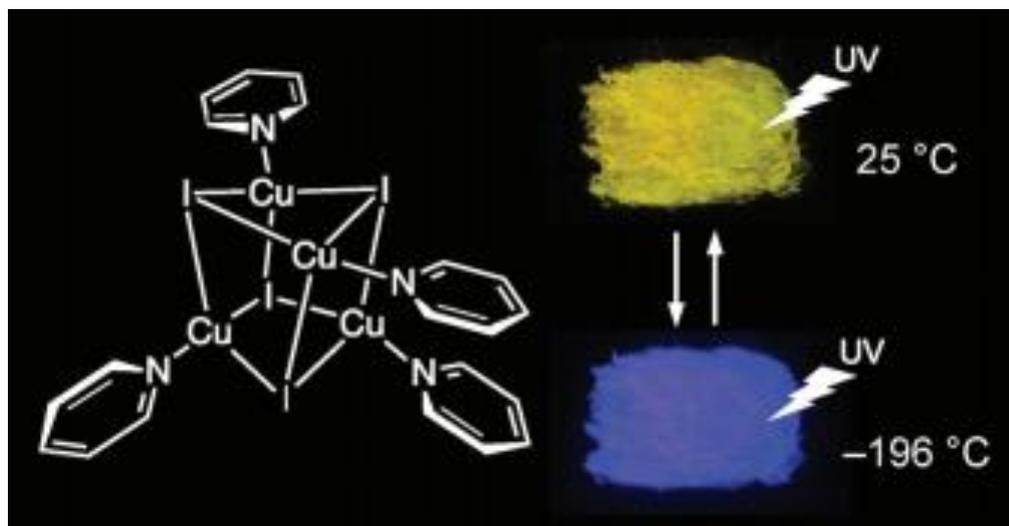


Рис. 31 Демонстрация термохромизма

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

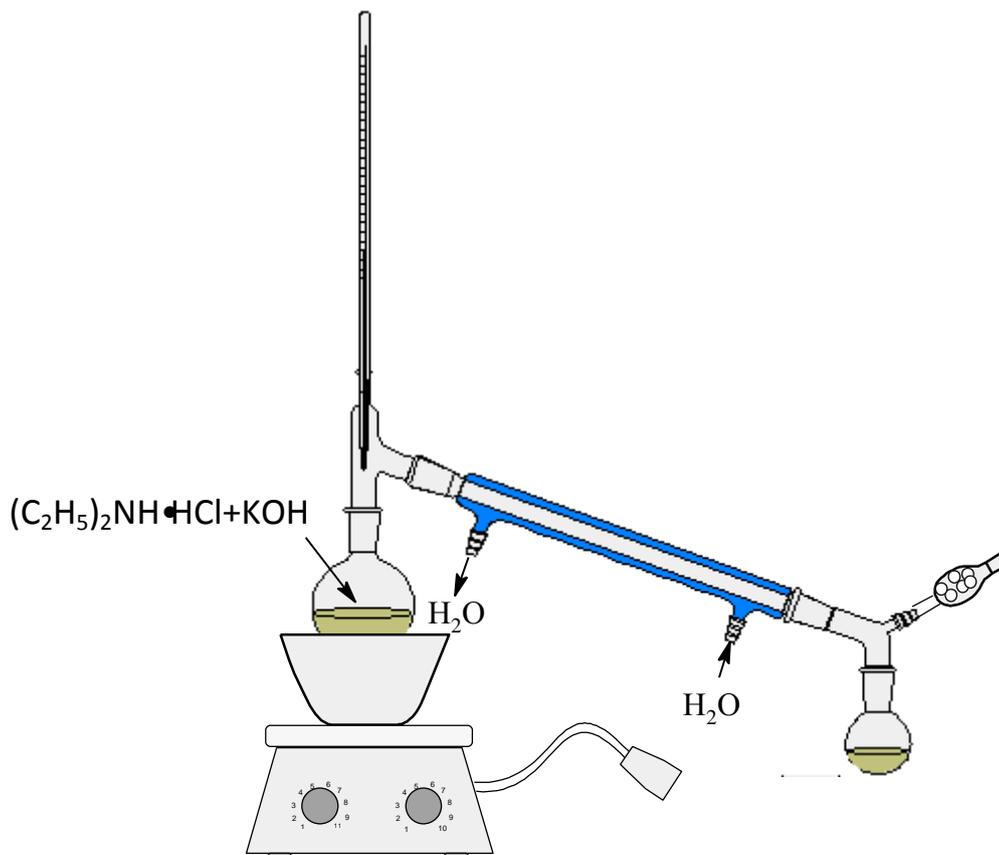
Синтез комплекса $[\text{Cu}(\text{N,N}\text{-диэтилендиамин})_2](\text{NO}_3)_2$ 

Рис. 32 Прибор для получения безводного диэтиламина.

В круглодонную колбу помещают 2 г гидрохлорида диэтиламина и 4 г КОН. Смесь нагревают и отгоняют диэтиламин ($\rho=0,71\text{г/мл}$, $t_{\text{кип}}=56,3^\circ\text{C}$, $n_D^{20}=1,3861$) при температуре 56°C . Выход диэтиламина 1,4 мл (86%).

В круглодонную колбу емкостью 5 мл, снабженную эффективным обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,5 мл дихлорэтана, 1,4 мл диэтиламина, 0,4 г мелко раздробленного K_2CO_3 и кипятят 3 часа на водяной бане. Избыток диэтиламина отгоняют на кипящей водяной бане, к остатку прибавляют 4 мл воды и перемешивают до растворения минеральных солей.

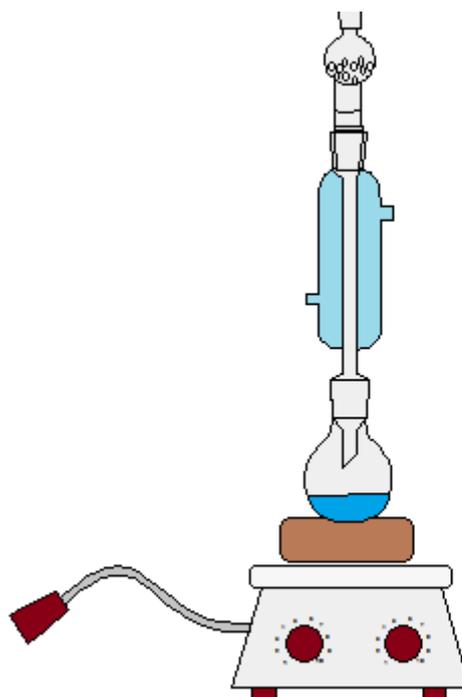


Рис. 33 Прибор для кипячения

Полученный раствор обрабатывают избытком водного 25% раствора аммиака (раствор 1).

Физико-химические свойства N,N-диэтилендиамина.

Молекулярная масса=116,20 г/моль

T кипения=152-154 ° C

Плотность=0,811 г / мл при 25 ° C

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,2 г. 5 ммоль) растворяют в абсолютном этаноле (40 мл) в стакане емкостью 150 мл, с образованием синего раствора. К спиртовому раствору (10 мл) N,N-диэтилендиамина (1,16 г, 10 ммоль) добавляют по каплям ранее приготовленный раствор 1 и перемешивают. Цвет реакционной смеси становится сине-фиолетовым. Раствор отстаивают около 10 минут. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Шотта и дважды промывают диэтиловым эфиром (по 5 мл). Твердое вещество отжимают на фильтровальной бумаге и сушат в течение 30 минут в сушильном шкафу при 100°C.

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Синтез квазиобратимых термохромных соединений

Методики получения квазиобратимых веществ не были найдены в литературе, поэтому предложен свой метод их получения.



1г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают с 2г уротропина, растирают в ступке, до однородной массы, и оставляют в эксикаторе с безводным CaCl_2 на сутки.

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ их получали по аналогии с $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, только брали $\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

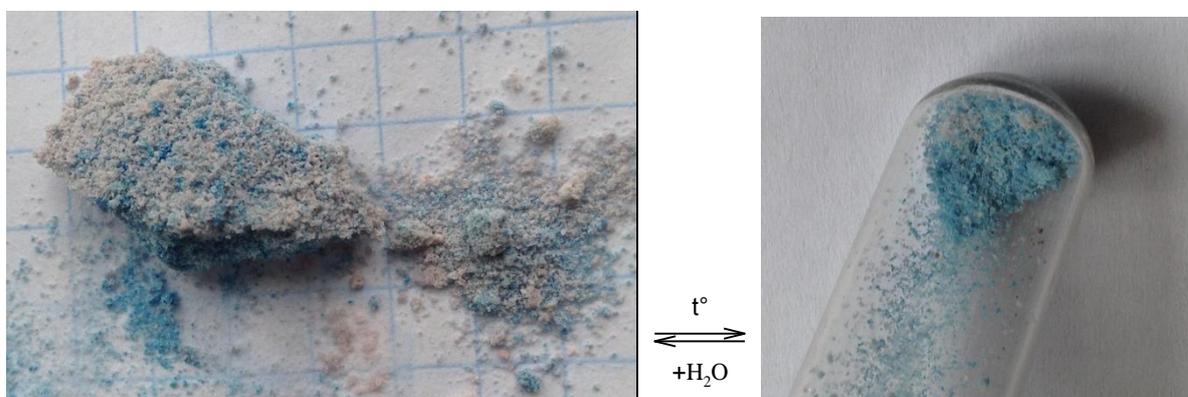


Рис. 34 Термохромизм $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

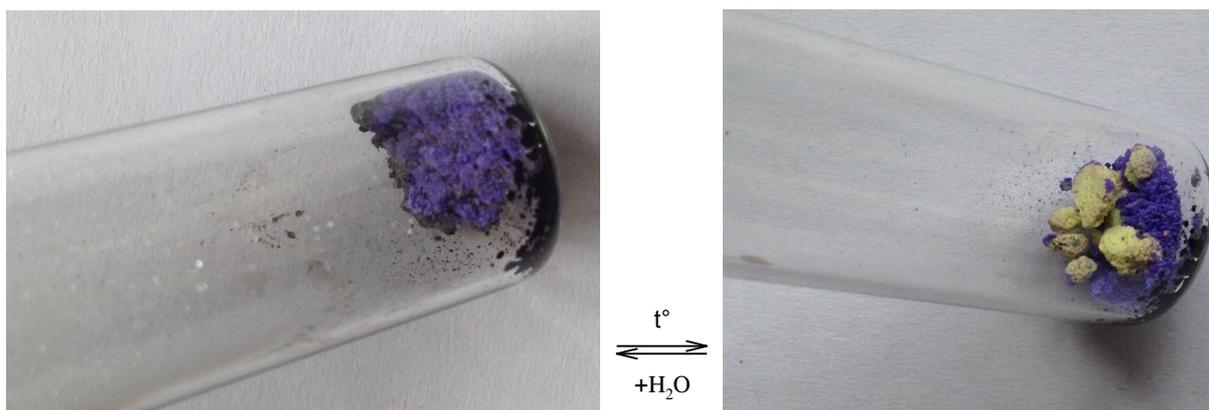


Рис. 35 Термохромизм $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

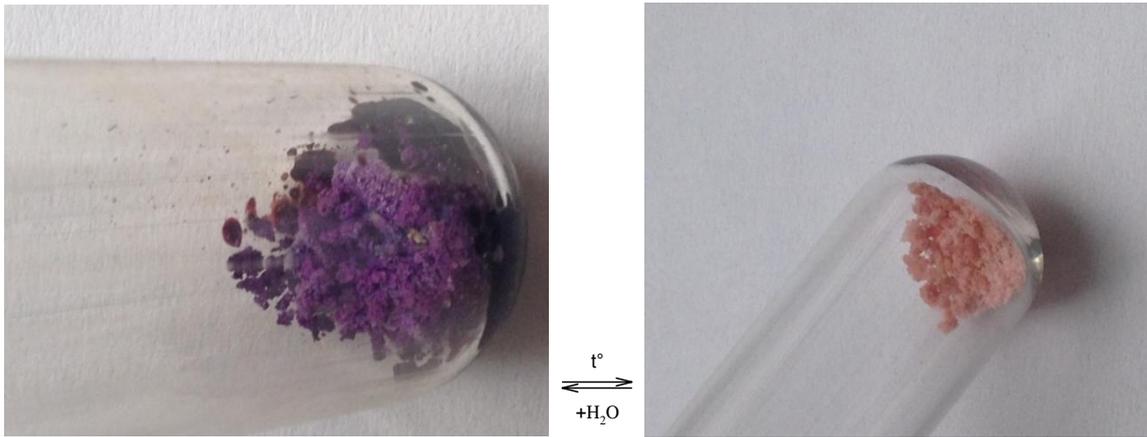


Рис. 36 Термохромизм $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

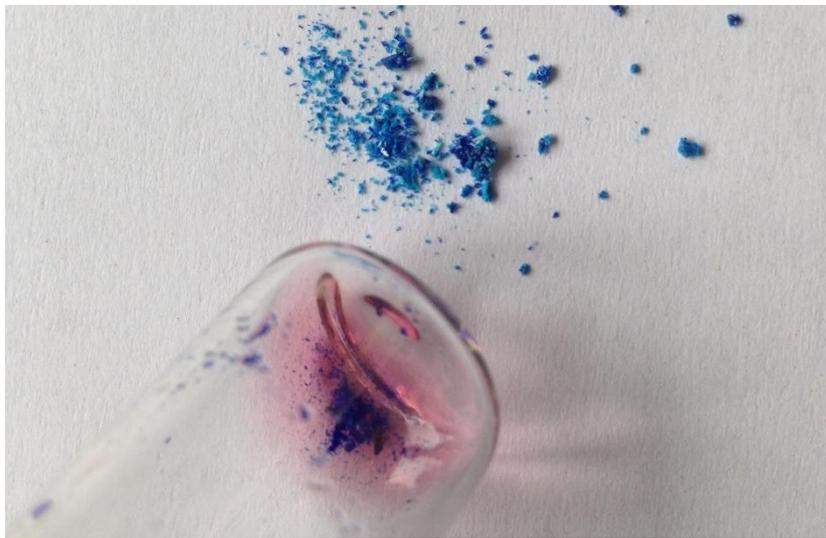


Рис. 37 Термохромизм $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Синтез хлорида гексаамминокобальта (III)

Растворяют 2,2 г. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в минимальном количестве воды и добавляют 4,5 мл 25%-ного раствора аммиака, 1,48 г. хлорида аммония и 0,2 г. растертого активированного угля. Смесь хорошо взбалтывают, и при охлаждении добавляют к ней по каплям 1 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Для разложения избытка пергидроля все это оставляют стоять при комнатной температуре или нагревают 5 минут на водяной бане. Затем раствор нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, охлаждают, и отфильтровывают на воронке Шотта уголь и кристаллы гексамина. Смесь на фильтрате промывают теплой водой (2-3 мл), содержащей несколько капель соляной кислоты. Фильтрат нагревают до 80°C и добавляют концентрированную соляную кислоты до помутнения. Раствор охлаждают, осадок гексамина отфильтровывают и промывают 5 мл этилового спирта. Выход – 80%.

Внешний вид: буро-оранжевые кристаллы.

Физико-химические свойства полученного соединения.

Состояние: кристаллы

Молярная масса=267,48 г/моль

Плотность=1,7016 г/см³

Растворимость в воде=6,95²⁰ г/100мл

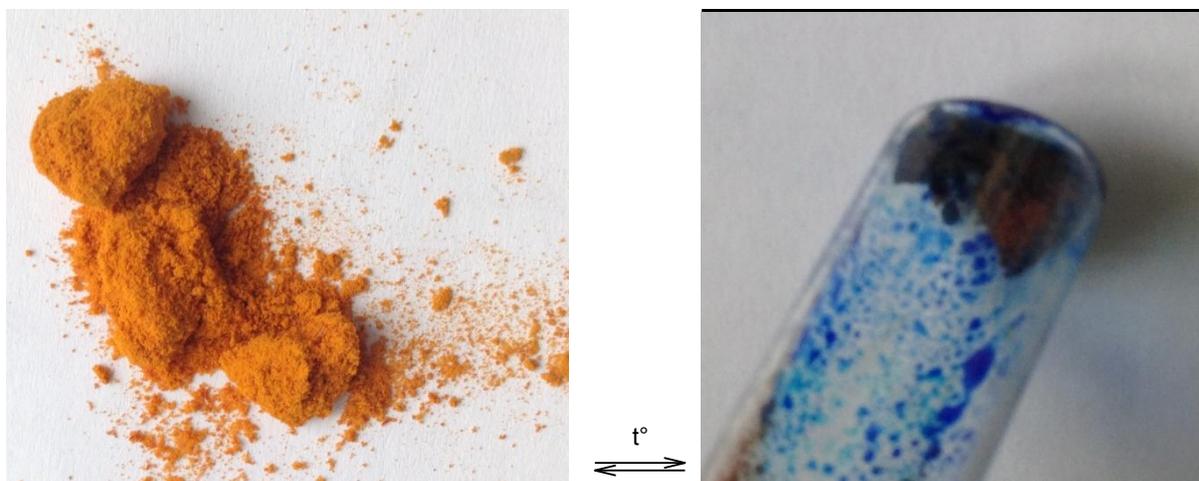


Рис. 38 Демонстрация термохромизма $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Синтез комплекса иодида тетраамминамеди (II)

В пробирку помещают 0,5 г (197 ммоль) сухого I_2 , 5 г (33,4 ммоль) KI, 5мл H_2O и каплю 4М уксусной кислоты. Добавляют 1г порошкообразной меди и нагревают при перемешивании на водяной бане 15-20 мин, до обесцвечивания раствора. Вылить теплый раствор в колбу Эрленмейера емкостью 50 мл, содержащую 25 г ледяной воды. Осаждение CuI происходит немедленно. Перемешивают смесь в течение 10 мин, раствор центрифугируют, далее сливают надосадочную жидкость путем декантации. К влажному веществу приливают 1 мл концентрированного аммиака на воздухе, образуется раствор синего цвета.

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

Таблица 7

Смеси холестерилолеат, холестерилпеларгонат и холестерилбензоат

Холестерилолеат m (г)	Холестерилпеларгонат m (г)	Холестерилбензоат m (г)	Диапазон перехода °С
0,65	0,25	0,10	17-23
0,70	0,10	0,20	20-25
0,45	0,45	0,10	26,5-30,5
0,43	0,47	0,10	29-32
0,44	0,46	0,10	30-33
0,42	0,48	0,10	31-34
0,40	0,50	0,10	32-35
0,38	0,52	0,10	33-36
0,36	0,54	0,10	34-37
0,34	0,56	0,10	35-38
0,32	0,58	0,10	36-39
0,30	0,60	0,10	37-40

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

Синтез холестерина

Помещают 2 г измельченных желчных камней в колбу Эрленмейера объемом 50 мл и добавляют в нее 15 мл 2-бутанона (или 15 мл изопропилового спирта или 10 мл диэтилового эфира). Нагревают смесь в течение 5 минут на водяной бане с обратным холодильником при постоянном перемешивании (магнитная мешалка). Отфильтровывают горячий раствор через воронку Шотта для удаления коричневого осадка желчных пигментов. Собирают фильтрат в другой 50 мл конической колбе Эрленмейера и разбавляют 10 мл метанола. Добавляют активированный уголь и нагревают смесь на водяной бане (80°C) в течение 1-2 минут.

Отфильтровывают горячий раствор для удаления активированного угля и собирают фильтрат в другой колбе Эрленмейера. Нагревают фильтрат на водяной бане и добавляют в него 1 мл горячей воды. Если весь осадок не растворяется, можно добавить еще немного метанола и снова нагревают при встряхивании до растворения осадка. Дают раствору охладиться, при этом холестерин выделяется в виде серых кристаллов.

Кристаллы холестерина отфильтровывают путем вакуумной фильтрации и промывают их небольшим количеством (3 мл) холодного метанола. Перекристаллизовывают холестерин из метанола. $T_{\text{кип}}$ холестерина=149°C

Выход 55%.

ПРИЛОЖЕНИЕ 12**Синтез холестеринацетата [10]**

На песчаной бане, в колбе с водяным обратным холодильником (рис 39), кипятят в течение двух часов свежеперегнанный уксусный ангидрид ($\rho=0,784$ г/мл, $t_{\text{кип}}=20,2^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{D}20}=1,3316$), с холестерином ($\rho=1,052$ г/мл, $t_{\text{кип}}=149^{\circ}\text{C}$) и пиридином ($\rho=0,9819$ г/мл, $t_{\text{кип}}=115,2^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{D}20}=1,5093$) при $t=180-187^{\circ}\text{C}$, 760 мм.рт.ст. После охлаждения, выделившиеся белые кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают 2-3 раза 90% этанолом по 2-3мл. Полученное вещество перекристаллизовывают из ацетона не менее 3-4 раз. Вещество имеет вид белые игловидные кристаллы с $t_{\text{пл}}=113^{\circ}\text{C}$. Выход продукта 60%. Он практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе. Идентификацию продукта проводили, используя метод тонкослойной хроматографии (ТСХ). Растворитель содержит этиловый спирт и диоксан в соотношении 9:1, соответственно, элюент 95%-ый этиловый спирт, сорбент – «силуфол UV – 254». R_f (холестерил ацетата)=0.74.

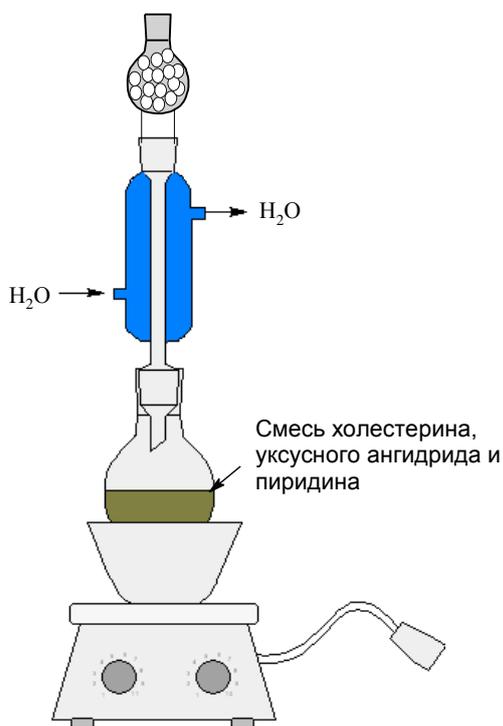


Рис. 39 Прибор для получения холестеринацетата

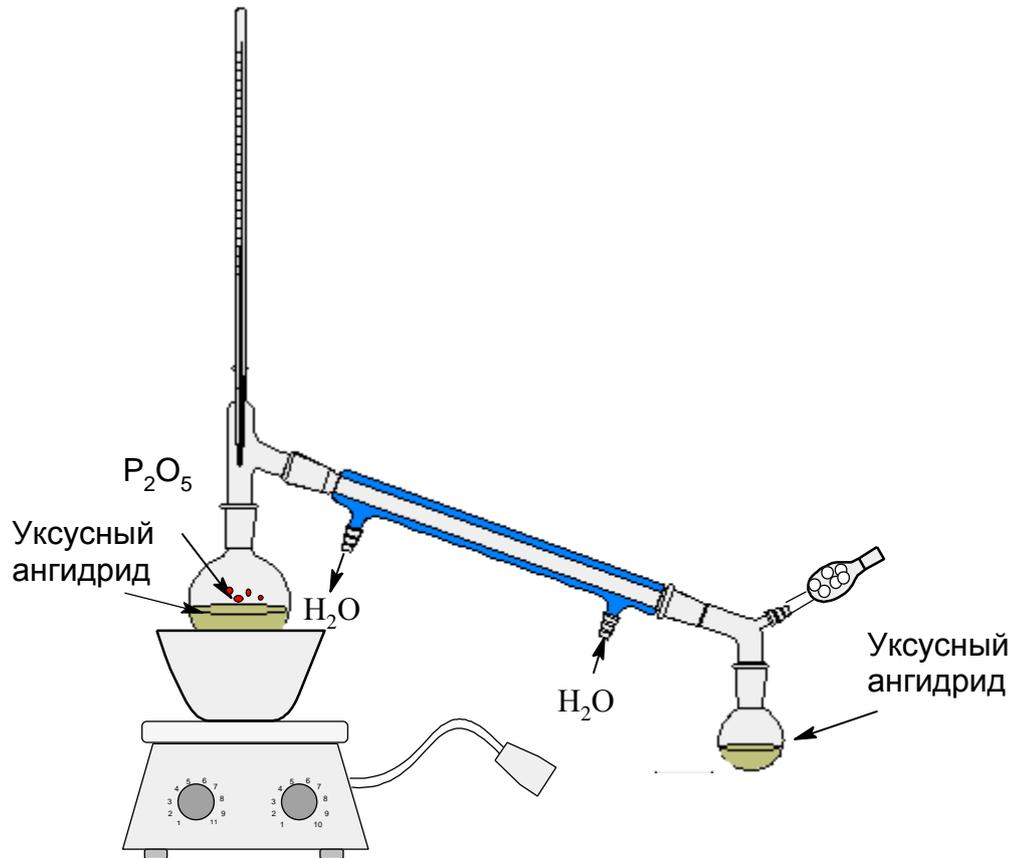
Уксусный ангидрид перегоняли с P_2O_5 (рис. 40)

Рис. 40 Прибор для перегонки уксусного ангидрида

ПРИЛОЖЕНИЕ 13

Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии термохромных соединений (Все синтезы проводить под тягой)

Если нет в наличии метилметакрилата, то его легко получить деполимеризацией полиметилметакрилата (ПММА). Для этого в пробирку помещают более чем на 4/5 ее объема кусочки бесцветного ПММА, к отверстию пробирки присоединяют газоотводную трубку с пробкой. Приемником служит другая пробирка, помещенная в холодную воду и прикрытая сверху ватой (рис. 41). Пробирку с ПММА укрепляют в штативе наклонно (для стекания жидкости). В приемник собирается бесцветная жидкость с характерным запахом. Жидкость подвергают перегонке с ёлочным дефлегматором для удаления примесей. Фракцию, собранную при 101-105⁰С, используют для реакции полимеризации [20].

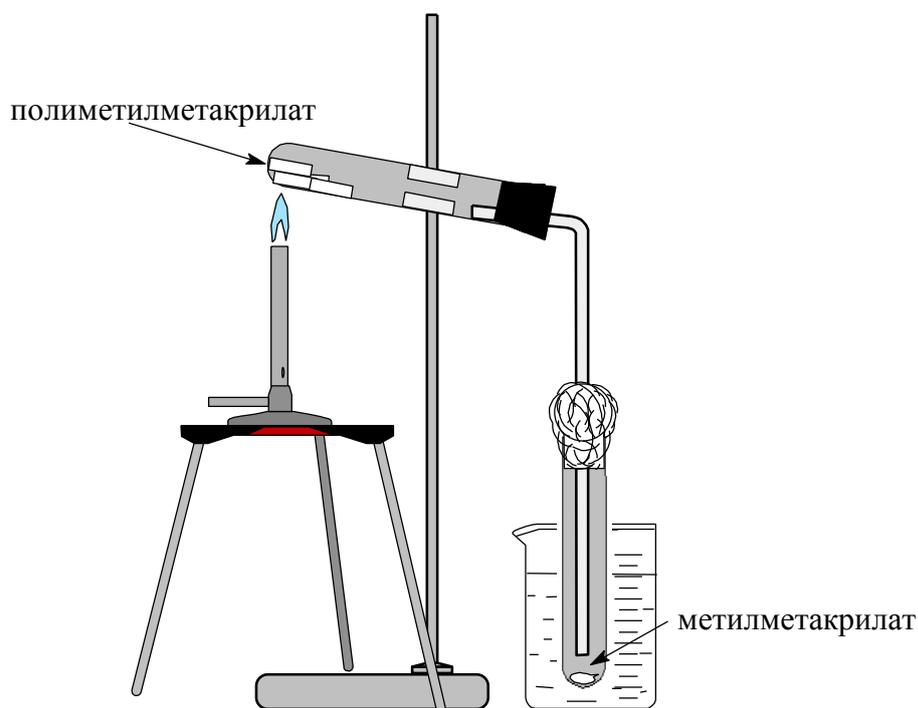


Рис. 41 Прибор для деполимеризации полиметилметакрилата

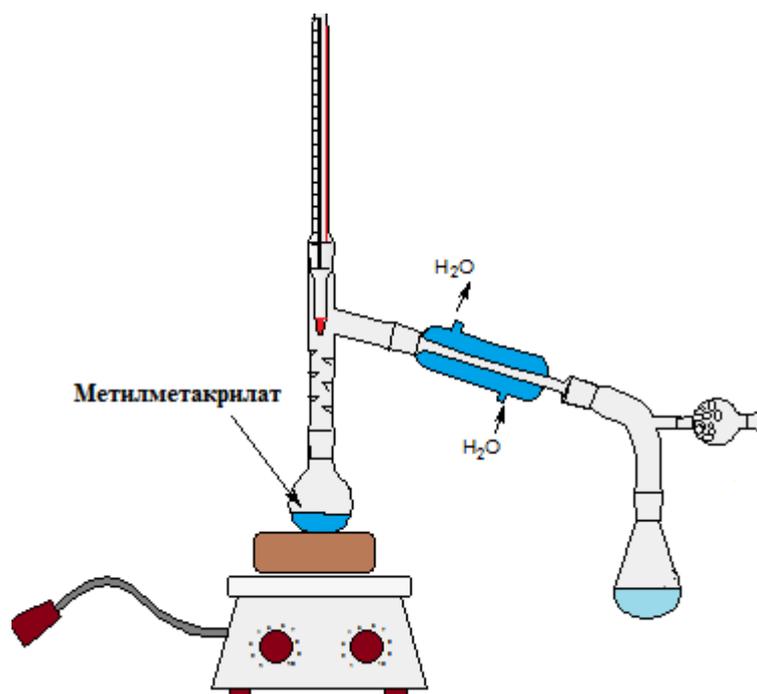


Рис. 42 Прибор для перегонки метилметакрилата.

В пробирку наливают 2 мл (0.02 моль) свежеперегнанного метилметакрилата ($t_{\text{кип}}^0 = 101^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0.95$ г/мл, $n_D^{20} = 1,4146$), растворяют в нем 0.01 г термохромного соединения (M_2HgI_4 , где $M = \text{Cu(I)}, \text{Ag(I)}, \text{HgI}_2$ $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$) и добавляют 50 мг (0.0002 моль) перекиси бензоила и закрывают ее обратным водяным холодильником. Пробирку устанавливают в водяной бане и нагревают до 65-70 градусов. Полимеризация длится 50 -90 минут. Если происходит образование блока полимера с пузырьками, то полимеризацию можно провести без нагревания выставив пробирку на свет в течение 1-2 недель. Выход продукта составил 2 г (98%).

ПРИЛОЖЕНИЕ 14

Синтез перекиси бензоила

Смесь 100% хлористого бензоила с двойным объемом ацетона при перемешивании и охлаждении льдом по каплям приливают к раствору 40г перекиси натрия в 400 см³ ледяной воды; образующаяся при этом перекись выделяется в виде мелких крупинок. Выход промытой спиртом перекиси составляет 61г. или 71%.

Перекись бензоила можно получить также путем избавления при хорошем охлаждении 100 см³ примерно 10%-ной перекиси водорода с необходимым количеством раствора едкого натра и хлористого бензоила; взбалтывание продолжается до тех пор, пока не перестанет образовываться бесцветный кристаллический осадок и пока не исчезнет запах хлористого бензоила. Продукт реакции растворяют в хлороформе и осаждают метиловым спиртом. $T_{пл}=105-108^{\circ}\text{C}$. Перекись бензоила, взрывчатая в сухом виде, невзрывчатая во влажном состоянии или смеси с четырехкратным по весу количеством поваренной соли.