

镧系配合物热致色变性能的研究(I)

蔡尤训 周家茵 周世光

(应用化学系)

摘要 本文用紫外—可见吸收光谱研究了镧系金属(Ln)与二甲酚橙(XO)生成的配合物水溶液可逆热致色变规律,提出了变色因子 $F_c = |\Delta A_1 + \Delta A_2|$,并用 F_c 值初步探讨了 Ln(III)—XO 体系热致色变程度与镧系元素原子序、三价金属离子半径及 Ln(III) f 电子数之间的关系,揭示了其间分别存在的“双W型”效应。说明镧系金属离子(III)电子构型也是影响 Ln(III)—XO 配合物热致色变作用的一个重要因素。

一、引言

S. NAKADA 等人研究了一些二价过渡金属离子与二甲酚橙及其它三苯甲烷系列配体形成的螯合物在水溶液中的热致变色作用。^[1-4] 但希土配合物的热致变色作用研究,国内外均很少报导。^[5-7]

我国希土资源丰富。希土配合物各种性能的研究及应用开发是极需开拓和加强的领域。本工作研究了(除Pm外)14种镧系金属(III)与XO形成的螯合物在水溶液中的可逆热致色变作用。初步探讨了该系列配合物热致变色作用与镧系元素的原子结构和性质之间的规律。以期为寻找希土热致变色示温材料及希土热致变色现象在其它方面的应用提供一些依据。

二、实验部分

1. 仪器与试剂

(1) 仪器

730型紫外—可见分光光度计; PXJ—IB型数字式离子计; 501型超级恒温槽。

(2) 试剂(所用试剂除另加说明外均为分析纯)

二甲酚橙: 经纤维素色层法提纯后配成 1.0×10^{-3} M。

$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ 标准液: 准确称量光谱纯 Ln_2O_3 后溶于少量 HClO_4 中。用所需 pH 值的 HClO_4 溶液配制为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。

醋酸—醋酸钠缓冲溶液: 先分别配成 0.2M 溶液后, 再根据要求配成不同的 pH 值 $\text{HAC}-\text{NaAc}$ 溶液。

2. 试验方法

(1) $\text{Ln}(\text{III})-\text{XO}$ 配合物的制备

按一定摩尔比($\text{Ln}(\text{III}):\text{XO}=10:1$)以 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲液调整 pH 值, 用所需 pH 值的 HClO_4 水溶液定容。体系离子强度 $I=0.2(\text{NaClO}_4)$ 。室温放置 24 小时以上待用。

(2) 配合物 pH 值及吸收光谱的测定

所有 pH 值测定都用控温体系控制在恒温条件下进行(误差 $\pm 3^\circ\text{C}$)。

吸收光谱测量均用 1cm 比色皿, 以空白试剂作参比。

三、结果与讨论

1. $\text{Ln}(\text{III})-\text{XO}$ 配合物的吸收光谱及热致变色现象

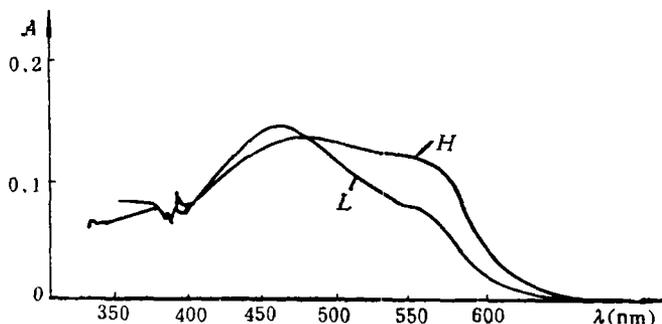
pH=4.0 时 XO 及 $\text{Ln}(\text{III})-\text{XO}$ 配合物在不同温度下的吸收光谱数据及颜色列于表 1。

由表 1 可知: (1) pH=4.0 时 $\text{Ln}(\text{III})-\text{XO}$ 最大吸收峰(λ_{max})及吸光强度(ϵ)与自由 XO 相比有如下变化: 所有 $\text{Ln}(\text{III})-\text{XO}$ 配合物最大吸收峰位置都红移, 且吸光强度(摩尔吸光系数 ϵ 值)增大, 这是因为形成配合物后改变了 XO 分子中共轭体系内电子云分布所致。[8]

(2) pH=4.0 时, 自由 XO 分子本身不随温度升高改变颜色(与文献报导[2]一致)。而 $\text{Ln}(\text{III})-\text{XO}$ 配合物热致变色程度不同。其中 La 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Er 、 Lu 与 XO 生成的配合物热致色变现象较明显, 其余不明显。说明配体 XO 对 $\text{Ln}(\text{III})$ 离子影响不同。此外加热前后体系 pH 值变化不大, 这与文献[2]报导的 $\text{Cu}(\text{II})-\text{XO}$ 体系热致变色情况一致。

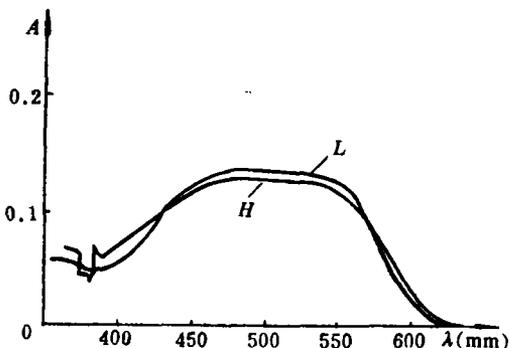
2. $\text{Ln}(\text{III})-\text{XO}$ 配合物热致变色作用程度的量度及其与镧系元素的关系

(1) $\text{Ln}(\text{III})-\text{XO}$ 配合物在波长 400-700nm 范围内有的存在两个吸收峰(见图 1)。从不同温度时配合物的吸收曲线可看出: 除个别配合外, 温度升高时, 长波长处吸收峰强度(吸光度 A_2 值)增大, 而短波长处吸收峰强度(A_1 值)却减小。此变化规律与文



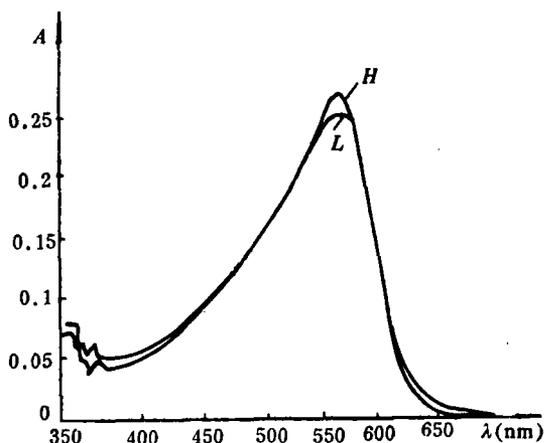
(a) $\text{La}(\text{III})-\text{XO}$ 吸收光谱图

属(a)类光谱图的是: $\text{La}(\text{III})-$, $\text{Nd}(\text{III})-$, $\text{Sm}(\text{III})-$, $\text{Gd}(\text{III})-$, $\text{Lu}(\text{III})-$ 与 XO 形成的配合物。



(b) Pr-XO 配合物吸收光谱图

属(b)类光谱图的是: Ce(III)-, Pr(III)-与XO形成的配合物。



(c) Er(III)-XO吸收光谱图

属(c)类光谱图: Er(III)-, Tb(III)-, Dy(III)-, Ho(III)-, Eu(III)-, Tm(III)-, Yb(III)-与XO形成的配合物。

图1 Ln(III)-XO的A-λ吸收光谱图(pH=4.0)

H-60°C L-20°C $[Ln^{3+}] = 1.0 \times 10^{-4} M$ $[XO] = 1.0 \times 10^{-5} M$ $I = 0.2 (NaClO_4)$

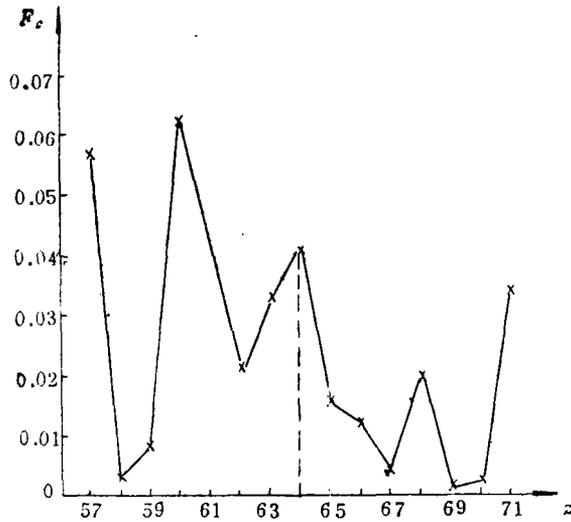
献^[9]报导的结论一致。溶液的颜色是配合物对这两个波带光吸收的综合表现。因此衡量配合物热致变色作用大小就必须综合考虑这两个波峰吸光度随温度的变化。据此我们提出变色因子 $F_c = |\Delta A_1 + \Delta A_2|$ ，以此表征各配合物热致变色程度的大小。表2汇列了各配合物 F_c 值。

比较表1, 表2时发现: 除个别例外, 热致变色现象明显的配合物其 F_c 值较大, 反之则较小。变色因子 F_c 值较客观地反映了配合物不同程度的热致变色作用。

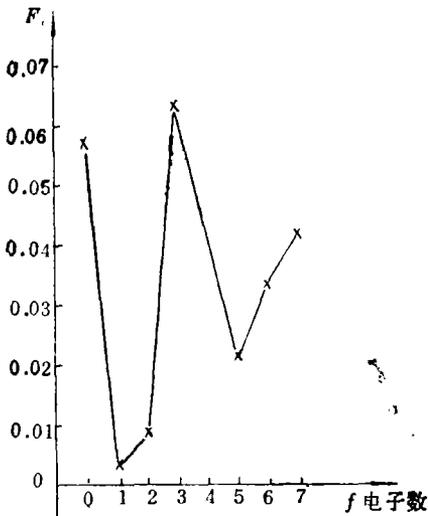
(2) 变色因子 F_c 值与镧系原子序、Ln(III)离子半径、及与Ln(III)的 f 电子数之间的关系

Ln(III)-XO 配合物的 F_c 值与镧系元素原子序数、Ln(III)离子半径及Ln(III) f 电子数之间分别存在着“双W”效应(见图2)。即以Gd为分界点, 分为两组 $La^{3+} - Gd^{3+} (4f^{0-7})$ 和 $Gd^{3+} - Lu^{3+} (4f^{7-14})$ 两组热致变化程度各呈现W型变化规律。每组各有两个极大值和两个极小值。处于极大值的是: $La^{3+} (4f^0)$ 、 $Nd^{3+} (4f^3)$ 、 $Gd^{3+} (4f^7)$ 、 $Er^{3+} (4f^{10})$ 、

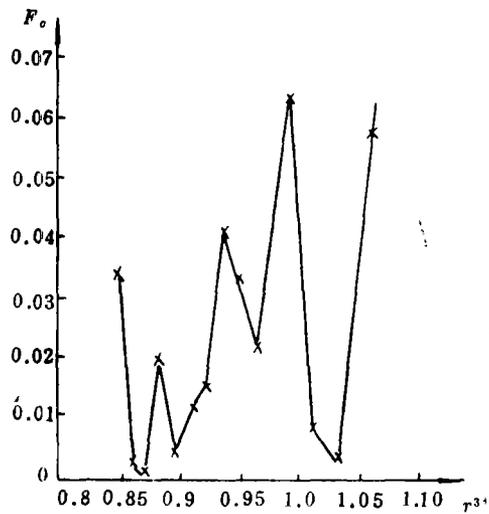
$\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$, 它们的 $\text{Ln}(\text{III})-\text{XO}$ 配合物热致变色明显。从结构观点分析: 这类配合物稳定性较小^[8]。而两组热致变色规律相似, 这是因为 $\text{Ln}(\text{III})$ 中 f^x 组态的 f 电子数与 f^{14-x} 组态的空穴数相等的结果, 可用空穴理论解释。^[10]



Fc-Z 关系图



Fc-f 电子数关系图



Fc-rLn³⁺关系图

图2 Fc分别与Z、f电子、rLn³⁺关系曲线图

表 1 XO与Ln(III)-XO配合物的热致变色(a)

试样	20℃				60℃				热致 变色效果
	pH	(b) $\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon(\times 10^4)$	颜色	pH	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon(\times 10^4)$	颜色	
XO	3.98	430	1.85	黄	4.04	430	1.30	黄	不明显
La(III)-XO	3.99	458	1.42	橙	4.02	476	1.28	紫红	明显
Ce(III)-XO	4.02	548	1.61	浅橙	4.02	546	1.58	浅橙红	不明显
Pr(III)-XO	4.04	495	1.39	浅橙红	4.04	496	1.31	浅橙红	不明显
Nd(III)-XO	4.00	557	1.40	玫瑰红	4.03	566	1.88	紫红	明显
Sm(III)-XO	4.04	492	1.49	浅橙	4.10	504	1.28	紫红	明显
Eu(III)-XO	4.03	560	2.04	玫瑰红	4.05	560	2.37	玫瑰红	不明显
Gd(III)-XO	4.00	566	2.01	浅紫红	4.07	567	2.35	紫	明显
Tb(III)-XO	4.03	564	2.58	紫红	4.06	565	2.73	深紫红	较明显
Dy(III)-XO	4.02	564	2.69	紫红	4.05	566	2.81	紫	明显
Ho(III)-XO	4.03	560	2.44	紫红	4.04	566	2.48	紫红	不明显
Er(III)-XO	4.02	555	2.53	紫红	4.04	555	2.73	深紫红	明显
Tm(III)-XO	4.02	565	2.88	紫红	4.05	565	2.87	紫红	不明显
Yb(III)-XO	4.02	564	2.97	紫红	4.03	564	2.95	紫红	不明显
Lu(III)-XO	4.03	530	1.54	橙红	4.03	550	1.81	紫红	明显

(a) 试液 $[XO]=1.0 \times 10^{-5}M$, $[Ln^{3+}]=1.0 \times 10^{-4}M$.(b) λ_{max} 表示较长波长或较短波长的最大吸收峰位置, 不表示弱或宽的吸收峰。表 2 Ln(III)-XO配合物的变色因子 F_c 值(pH=4.0)

Ln(III)	20℃ (a)				60℃ (b)				F_c^*
	$\lambda_1^{**}(nm)$	A_1^a	$\lambda_2(nm)$	A_2^a	$\lambda_1(nm)$	A_1^b	$\lambda_2(nm)$	A_2^b	
La	458	0.142	560	0.062	458	0.128	560	0.105	0.057
Ce			548	0.161			548	0.158	0.003
Pr	495	0.139			496	0.131			0.008
Nd	462	0.125	566	0.140	462	0.110	566	0.188	0.063
Sm	492	0.149			492	0.128			0.021
Eu			560	0.204			560	0.237	0.033
Gd			567	0.201			567	0.235	0.041
Tb	458	0.107	565	0.258	458	0.100	565	0.273	0.015
Dy			564	0.289			564	0.281	0.012
Ho			566	0.244			566	0.248	0.004
Er			556	0.253			556	0.273	0.020
Tm			565	0.288			565	0.287	0.001
Yb			564	0.297			564	0.295	0.002
Lu	475	0.142	550	0.154	475	0.135	550	0.181	0.034

* $F_c = |\Delta A_1 + \Delta A_2|$, $\Delta A_1 = A_1^a - A_1^b$, $\Delta A_2 = A_2^b - A_2^a$ ** λ_1 为短波长, λ_2 为长波长; a为20℃, b为60℃。

参 考 文 献

- [1] Shoji Nakada, Mutsuo Yamada, Tasuku Ito and Masatoshi Fujimoto Chem. Lett, 1243(1977).
- [2] *ibid* Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 766(1979).
- [3] *ibid* Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, 2252(1980).
- [4] *ibid* Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 2913(1981).
- [5] МосКАЛев, П.Н., ШАПКИН, Г.Н., АЛИМОВА, Н.И. Ж. Неорг. ХИМ. 27, 1408(1982).
- [6] МоЛоЗов, Н.Н., ИЗВ. АНСССР Неорг. Матер. 15, 153(1979).
- [7] АМИРИАН, А.М., ЗОЛИН, В.Ф., СОШЧЕН, Н.П., ЧАРЮК, В.И. Ж. ПРИ-КЛ. СПЕКТРОСК. 28, 350(1978).
- [8] 武汉大学等编, 稀土元素分析化学(上册), 科学出版社(1981年) P.327.
- [9] Shoji Nakada, Mutsuo Yamada, Tasuku Ito, and Masatoshi Fujimoto Chem, lett, 1153(1978).
- [10] [美]F.A.科顿 [英]G.威尔金, “高等无机化学” 下册, 人民教育出版社(1980年), p.700.

Studies on Thermochromic Properties of the Lanthanide Chelates (I)

Qi Youxun Zhou Jiayin Zhou Shiguang

Abstract

Reversible thermochromisms in the aqueous solutions of the lanthanide chelates with xylenol orange have been investigated by visual observation and spectrophotometry at pH 4.0. The color change factor F_c , defined as $F_c = |\Delta A_1 + \Delta A_2|$, is suggested for characterizing the thermochromic extent of the chelates.

The relations of the F_c value with the number of lanthanide elements, the ionic radii and the number of 4f-electron of the Ln(III)-ions, which shows remarkable “double W” effect, have been studied and explained by “hole theory”.