

镧系配合物热致变色性能的研究(III)

周家茵 慕尤训 周世光

(国防科技大学)

王秀华

(石家庄陆军学院)

摘要 甲基百里酚兰 (MTB) 与二甲酚橙 (XO) 同属三苯甲烷系列, 它们与一些二价过渡金属离子形成螯合物水溶液热致变色作用已有研究^[1,2], 但MTB与三价镧系离子 (Ln^{3+}) 形成螯合物的热致变色作用的研究国内外还未见报导。本文在研究 (除Pm外) 14种镧系离子 (Ln^{3+}) 与二甲酚橙 (XO) 形成螯合物热致变色性能的基础上^[3,4], 进一步用分光光度法及逐步升温的目测法研究了MTB与Ln(III)生成Ln(III)-MTB螯合物水溶液的热致变色规律, 探讨了介质酸度、温度对该体系热致变色作用的影响。研究表明, 其热致变色机理与Ln(III)-XO体系类似^[4]。本文是为研制稀土示温材料所进行的基础研究工作之一部分。

关键词 镧系元素, 甲基百里酚兰, 热致变色

分类号 O614.331

1 实验及讨论

甲基百里酚兰(MTB): 经纤维素色层分离法^[5]提纯后配成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 水溶液, 实验中其余试剂的配制方法及Ln(III)-MTB螯合物pH值、吸收光谱的测定方法均同^[3]。

实验分析如下:

(1) 自由配体MTB室温 (20℃) 时, 在pH为3.2~5.2范围均为黄色, 也无热致变色现象, 其吸收光谱图只有一条吸收带, 见图1(a)和(b)。

(2) Ln(III)-MTB中在室温 (20℃) 及pH值相同的条件下, 从La到Lu, 其螯合物水溶液颜色由黄到紫蓝色而逐渐变深 (见表1), 这是“镧系收缩”所致。

(3) Ln(III)-MTB中, 同一螯合物当温度恒定, 随着pH值增加; 与pH值一定, 随着温度升高时, 溶液颜色变化情况相似 (见表1); 从而可看出, 温度的升高和pH值的增大对Ln(III)-MTB体系的影响是相同的。此结论与Ln(III)-XO体系的热致变色规律类似^[8]。

表1 Ln(III)-MTB (NaAc-HAC缓冲体系) 不同pH值条件下的热致变色现象 (室温: 20°C)

试样	pH 值					
	3.2	4.0	4.2	4.6	5.0	
La(III)-MTB	40°C 黄 → 浅黄 → 浅红 60°C 浅黄 → 浅红 60°C 浅黄 → 浅红	35°C 黄 → 浅红 45°C 浅黄 → 浅红 80°C 浅黄 → 浅红	50°C 橙黄 → 浅红 40°C 橙黄 → 浅红 70°C 橙黄 → 浅红	40°C 橙红 → 浅红 49°C 橙红 → 浅红 70°C 橙红 → 浅红	60°C 红紫 → 浅粉红 43°C 红紫 → 浅红 68°C 红紫 → 浅粉红	
Ce(III)-MTB	35°C 橙黄 → 浅黄 → 浅红 60°C 浅黄 → 浅红 60°C 浅黄 → 浅红	44°C 橙黄 → 浅红 58°C 橙黄 → 浅红 紫红	50°C 橙黄 → 浅红 60°C 橙黄 → 浅红 45°C 橙黄 → 浅红	42°C 橙红 → 浅红 70°C 橙红 → 浅红 70°C 橙红 → 浅红	43°C 紫红 → 浅紫红 65°C 紫红 → 浅粉红	
Pr(III)-MTB	35°C 橙 → 浅红 → 紫红 55°C 浅红 → 紫红 60°C 浅红 → 紫红	40°C 橙黄 → 浅红 57°C 橙黄 → 紫红 30°C 浅红 → 紫红	50°C 橙 → 浅蓝 → 浅红 50°C 橙红 → 蓝 50°C 橙红 → 蓝	42°C 橙红 → 浅红 68°C 橙红 → 浅紫红 68°C 紫红 → 浅紫蓝	45°C 紫红 → 浅紫 68°C 紫红 → 蓝 78°C 紫红 → 蓝	
Nd(III)-MTB	30°C 橙 → 浅红 → 紫红 60°C 浅红 → 紫红 60°C 浅红 → 紫红	25°C 橙红 → 浅红 45°C 橙红 → 紫蓝 32°C 橙红 → 紫	45°C 紫红 → 紫蓝 30°C 紫 → 紫红 → 浅蓝 49°C 紫 → 紫蓝	44°C 深紫红 → 深紫 68°C 深紫红 → 紫蓝 70°C 深紫红 → 紫蓝	42°C 深紫 → 紫 58°C 深紫 → 紫 52°C 深紫 → 浅蓝	
Sm(III)-MTB	35°C 橙 → 浅红 → 粉红 70°C 浅红 → 粉红 70°C 浅红 → 粉红	25°C 橙红 → 浅红 45°C 橙红 → 紫蓝 32°C 橙红 → 紫	45°C 紫红 → 紫蓝 30°C 紫 → 紫红 → 浅蓝 49°C 紫 → 紫蓝	48°C 紫 → 紫蓝 65°C 紫 → 浅蓝 71°C 紫 → 浅蓝	38°C 紫蓝 → 浅紫 48°C 紫蓝 → 浅紫 55°C 紫蓝 → 浅紫	
Eu(III)-MTB	35°C 橙 → 浅红 → 粉红 42°C 浅红 → 粉红 40°C 浅红 → 粉红	24°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝	40°C 蓝紫 → 蓝 80°C 蓝紫 → 蓝 30°C 蓝紫 → 蓝	55°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 68°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 60°C 蓝带紫 → 浅蓝	39°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝	
Gd(III)-MTB	40°C 紫红 → 红 43°C 紫红 → 红 45°C 紫红 → 红	24°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝	40°C 蓝紫 → 蓝 80°C 蓝紫 → 蓝 30°C 蓝紫 → 蓝	55°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 68°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 60°C 蓝带紫 → 浅蓝	39°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝	
Tb(III)-MTB	35°C 橙红 → 粉红 70°C 粉红 → 粉红 70°C 粉红 → 粉红	24°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝	40°C 蓝紫 → 蓝 80°C 蓝紫 → 蓝 30°C 蓝紫 → 蓝	55°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 68°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 60°C 蓝带紫 → 浅蓝	39°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝	
Dy(III)-MTB	35°C 橙红 → 粉红 42°C 粉红 → 粉红 40°C 粉红 → 粉红	24°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝	40°C 蓝紫 → 蓝 80°C 蓝紫 → 蓝 30°C 蓝紫 → 蓝	55°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 68°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 60°C 蓝带紫 → 浅蓝	39°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝	
H ₀ (III)-MTB	35°C 橙红 → 粉红 70°C 粉红 → 粉红 70°C 粉红 → 粉红	24°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝	40°C 蓝紫 → 蓝 80°C 蓝紫 → 蓝 30°C 蓝紫 → 蓝	55°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 68°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 60°C 蓝带紫 → 浅蓝	39°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝	
Er(III)-MTB	35°C 橙红 → 粉红 42°C 粉红 → 粉红 40°C 粉红 → 粉红	24°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝	40°C 蓝紫 → 蓝 80°C 蓝紫 → 蓝 30°C 蓝紫 → 蓝	55°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 68°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 60°C 蓝带紫 → 浅蓝	39°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝	
Tm(III)-MTB	35°C 橙红 → 粉红 70°C 粉红 → 粉红 70°C 粉红 → 粉红	24°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝	40°C 蓝紫 → 蓝 80°C 蓝紫 → 蓝 30°C 蓝紫 → 蓝	55°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 68°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 60°C 蓝带紫 → 浅蓝	39°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝	
Yb(III)-MTB	35°C 橙红 → 粉红 42°C 粉红 → 粉红 40°C 粉红 → 粉红	24°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝	40°C 蓝紫 → 蓝 80°C 蓝紫 → 蓝 30°C 蓝紫 → 蓝	55°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 68°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 60°C 蓝带紫 → 浅蓝	39°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝	
Lu(III)-MTB	35°C 橙红 → 粉红 70°C 粉红 → 粉红 70°C 粉红 → 粉红	24°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝 30°C 紫红 → 浅蓝	40°C 蓝紫 → 蓝 80°C 蓝紫 → 蓝 30°C 蓝紫 → 蓝	55°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 68°C 蓝带紫 → 浅蓝紫 60°C 蓝带紫 → 浅蓝	39°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝 53°C 蓝 → 浅蓝	

热致变色现象明显、La(III)-Yb(III)具有部分可逆热致变色性能
热致变色现象明显的有: Nd(III)-H₀(III)。其热致变色现象不太明显,不可逆
只有Ce(III)→Tb(III)具有明显的热致变色性能,一般不可逆
热致变色现象不太明显,不可逆

[Ls₃]⁺ = 1.0 × 10⁻⁴ mol·dm⁻³; [MTB] = 1.0 × 10⁻⁵ mol·dm⁻³; I = 0.2 (NaClO₄)

(4) 与Ln(III)-XO体系热致变色情况不同之处在于热致变色的pH敏感区不同^[3,4],从表1可看出, Ln(III)-MTB体系在pH=3.2时,才具有明显的可逆热致变色现象。当pH=4.2~5.0时,热致变色现象并不明显;而当pH=4.0左右时,不同的螯合物热致变色敏感程度各异。此结论与表2中的吸收光谱数据相吻合,但“双W型”效应并不明显^[8]。究其原因,可能是配体MTB虽与XO结构上同属三苯甲烷系列,但苯酚环、磺化环上的取代基不同,反映在形成螯合物时的空间位阻效应不同,导致螯合物空间构型有差异所致^[5]。

(5) 表2中列出pH=4.0时,室温(20℃)和50℃时Ln(III)-MTB体系的吸收光谱数据。由表2中可见:加热前后其 λ_{\max} 和 ϵ (摩尔吸收系数)变化较大的Nd(III)-MTB到Ho(III)-MTB螯合物热致变色作用明显。其变色因子 F_c 值^[8]一般也较大。而 $F_c \leq 1$ 的螯合物,其热致变色现象都不太明显,从而进一步验证了作者定义的变色因子 F_c 值能用于表征Ln(III)-MTB体系热致变色的程度。

表2 MTB与Ln(III)-MTB螯合物的吸收光谱及热致变色情况^(a)

试 样	20℃				50℃				$F_c (\times 10^{-2})$	(c) 热致变色 明显否
	pH	$\lambda_{\max}^{(b)}$	$\epsilon (\times 10^3)$	颜色	pH	λ_{\max}	$\epsilon (\times 10^3)$	颜色		
MTB	3.96	442	1.73	黄	4.04	445	1.74	黄	0.1	不明显
La(III)-MTB	3.96	444	1.71	黄	4.02	448	1.73	浅红	0.6	不太明显
Ce(III)-MTB	3.96	447	1.81	橙黄	4.03	446	1.71	浅红	0.2	不明显
Pr(III)-MTB	3.96	455	1.75	橙黄	4.02	472	1.69	浅红	0.8	不太明显
Nd(III)-MTB	3.97	455	1.75	橙黄	4.02	467	1.75	紫红	2.8	明显
Sm(III)-MTB	3.97	457	1.72	橙	4.04	487	1.69	紫红	4.2	明显
Eu(III)-MTB	3.97	471	1.74	橙红	4.01	486	1.73	紫红	2.0	明显
Gd(III)-MTB	3.96	465	1.73	橙红	4.00	488	1.68	紫蓝	2.2	明显
Tb(III)-MTB	3.96	483	1.73	红紫	4.02	581	1.72	蓝	1.6	明显
Dy(III)-MTB	3.96	482	1.76	紫红	4.04	584	1.86	蓝	1.4	明显
Ho(III)-MTB	3.96	576	1.73	紫红	4.03	583	1.78	蓝	1.4	明显
Er(III)-MTB	3.95	512	1.70	紫红	3.99	589	1.75	蓝	0.6	不太明显
Tm(III)-MTB	3.96	580	1.80	紫红	4.02	589	1.82	蓝	0.8	不太明显
Yb(III)-MTB	3.95	577	1.82	紫红	4.01	579	1.93	蓝	0.8	不太明显
Lu(III)-MTB	3.96	575	1.75	紫	4.02	580	1.79	深蓝	0.9	不太明显

注: (a) $[Ln^{3+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[MTB] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(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。

(c) F_c 值根据Ln(III)-MTB分别在20℃、50℃吸收光谱图求出: $F_c = |\Delta A_1 + \Delta A_2|^{[3]}$

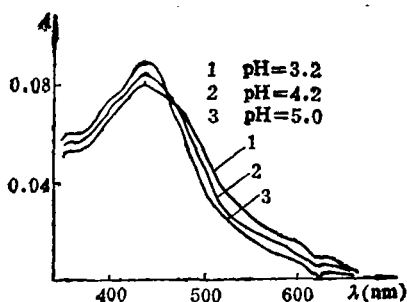
2 结 论

由图1(以Tb(III)-MTB吸收光谱为例)中的Ln(III)-MTB与自由配体MTB的吸收光谱图相比较可得出如下结论:

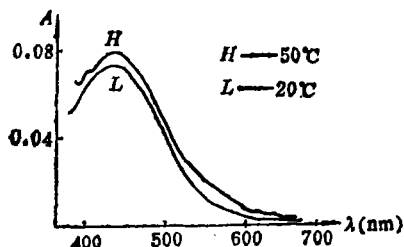
(1) 自由配体MTB只有一个吸收峰,加热前后 λ_{\max} 变化不大,故Ln(III)-MTB体系的热致变色作用不是配体MTB,而是螯合物本身的特征引起的。

(2) $\text{Ln}(\text{III})\text{-MTB}$ 均有两个吸收峰, 且两峰相对强度随温度或随 pH 变化规律相同; 当升温或 pH 值增加时, 长波长吸收峰强度增大, 短波长吸收峰强度减小, 表现为颜色由橙 \rightarrow 紫 \rightarrow 紫蓝 \rightarrow 蓝色的方向而变化(即由浅变深)。降温或 pH 减少时情况相反, 此结论也与表 1 一致。

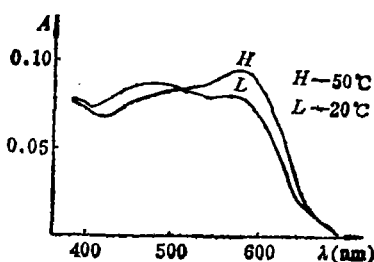
(3) 图 1 中 $\text{Tb}(\text{III})\text{-MTB}$ 吸收光谱(c)、(b)都在 521nm 处有一等吸光点。



(a) 室温(26°C)下不同pH的MTB吸收光谱

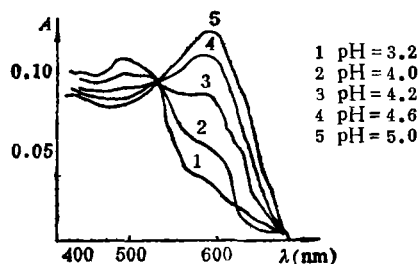


(b) pH=4.0时不同温度的MTB吸收光谱



(c) $\text{Tb}(\text{III})\text{-MTB}$ 不同温度的吸收光谱(pH=4.0)

$[\text{Tb}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $[\text{MTB}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



(d) 不同pH的 $\text{Tb}(\text{III})\text{-MTB}$ 的吸收光谱

$[\text{Tb}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $[\text{MTB}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

图 1 MTB及 $\text{Tb}(\text{III})\text{-MTB}$ 的吸收光谱图

表明了 $\text{Ln}(\text{III})\text{-MTB}$ 的吸收光谱随温度、介质酸度变化的特征相似, 其热致变色机理可以认为是 $\text{Ln}(\text{III})\text{-MTB}$ 螯合物水溶液中存在着受温度控制的质子离解平衡:



(低温型) (高温型)

式中 HLnMTB 是颜色较浅的低温型螯合物, 含有未配位的酚羟基; LnMTB 是颜色较深的高温型螯合物, 含有已配位酚基。体系颜色是两种螯合物变种(高、低温型)颜色混合的结果, 当温度升高(或pH值增大)时, 平衡向生成 LnMTB 方向移动, 所以体系颜色加深; 而降温(或pH值减小)时, 情况正相反。此热致变色机理与 $\text{Ln}(\text{III})\text{-XO}$ 体系类似[2]。

参 考 文 献

- [1] Nakada S, et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 52: 766
- [2] Idem, Chem. Lett. 1977, 1243
- [3] 蔡尤训, 周家茵, 周世光. 国防科技大学学报, 1987, (3): 52~57

- [4] 周世光, 周家茵, 蔡尤训, 王志军. 中国稀土学报, 1988, 6(2):1
- [5] Cheng K L, et al. CRC Handbook Of Organic Analytical Reagents, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1982, 237

Studies on Thermochromic Properties of the Lanthanide Chelates (III)

Zhou Jiayin Qi Youxun Zhou Shiguang

(National University of Defense Technology)

Wang Xiuhua

(Shijazhuang Army Institute)

Abstract

Reversible thermochromism in the aqueous solutions of Ln(III) = MTB chelates (Ln = 14 kinds of lanthanide elements except Pm; MTB = Methylthymol blue, i.e., 3', 3''-Bis-[N, N-(dicarboxymethyl) aminomethyl] thymolsulfonphthalein) have been investigated by spectrophotometry. The results indicated the effect of acidities and temperatures on the colors and electron spectrum of the cited systems. The results also show that the thermochromic mechanism is similar to that of the Ln(III)-Xo(Xylenol Orange) chelates systems. This is a part of the fundamental studies for developing rare earth temperature-indicating materials.

Key words: Lanthanide, methylthymol blue, thermochromism