

稀土配合物热致变色性能研究(VI) —稀土铬天青S配合物的热致变色性能

周家茵 周世光 慕允训 潘玉琴

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文研究了RE(Ⅲ)-CAS水溶液体系热致变色性能;探讨了酸度、温度等条件对体系热致变色性能的影响。实验结果表明该体系在特定条件下具有较明显的热致变色现象,且仅由配合物所产生,其特征是:体系受热时颜色由深色(玫瑰红)变为浅色(黄色);与RE(Ⅲ)-XO, RE(Ⅲ)-SXO体系的色变趋向相反,这种差异性与螯合物分子的结构特征有关。

关键词 镧系元素, 稀土配合物, 热致变色, 铬天青S

分类号 O614.33

关于稀土与三苯甲烷系列络合剂形成的配合物的热致变色性能,作者进行过系统研究^[1~5]。结果表明,配体结构是影响配合物热致变色性能及热致变色机理的重要因素。为进一步探讨配体结构与配合物热致变色性能之间的关系,本文继续研究了稀土铬天青S配合物体系的热致变色性能,以期为寻找更有效的热致变色体系提供某些依据。

1 实验部分

1.1 仪器

实验仪器选用PHS-3B型数字酸度计、730型紫外可见分光光度计、751G型分光光度计(带恒温装置)、Apple—Ⅱ计算机、ZK-82A真空干燥箱和501超级恒温槽。

1.2 试剂

铬天青S:市售试剂按文献^[6]方法经三次重结晶提纯,用电位滴定法^[6]测定其纯度为99.8%。

其余试剂均为分析纯,试液配法同文献^[1]。

1.3 实验方法

RE(Ⅲ)-CAS体系的配制:按摩尔比(RE(Ⅲ):CAS) 5:1分别吸取RE(ClO₄)₃(1.00 × 10⁻³ mol·dm⁻³)及CAS(2.00 × 10⁻⁴ mol·dm⁻³)溶液各5.00ml于50ml容量瓶中,加入5.00ml所需pH值的NaAc-HAc缓冲溶液,再加5.00ml NaClO₄溶液(1.0 mol·dm⁻³),

1989年12月4日收稿

用所需 pH 值的 HClO_4 溶液定容。体系离子强度为 0.2，用前放置 24 小时以上。

其它实验方法同 [1]。测定配合物组成及稳定常数的数据用 Apple-Ⅱ 计算机处理。实验时温度为室温 (20°C) 至 100°C。

2 结果和讨论

2.1 CAS 及 $\text{RE}(\text{III})$ -CAS 体系的热致变色特征

游离 CAS 在不同酸度时的热致变色特性见表 1。

表 1 CAS 在不同酸度下的热致变色特性

pH 值	CAS 的热致变色现象	说 明
11.02	50°C 蓝紫 \longleftrightarrow 黄绿	热致变色明显且可逆
10.52	55°C 蓝绿 \longleftrightarrow 黄色	热致变色明显且可逆
9.20	55°C 蓝色 \longleftrightarrow 黄色	热致变色明显且可逆
8.40	橙色, 不变色	无明显热致变色现象
5.00	橙红色, 不变色	无明显热致变色现象
4.50	橙红色, 不变色	无明显热致变色现象

可以看出, 当溶液 pH 值增大时, CAS 的颜色由黄经橙向蓝、蓝紫、紫色逐渐变化, 这是由于 CAS 本身是一个多元有机酸, 结构式如图 1 所示。

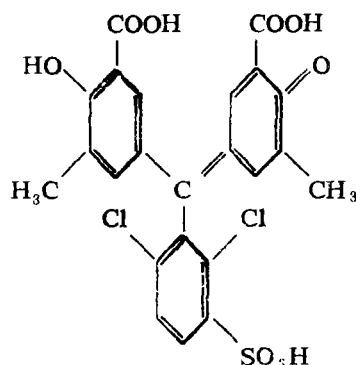
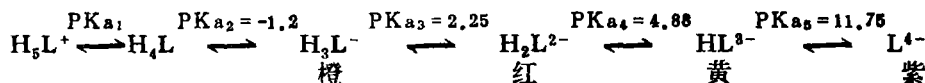


图 1 CAS 的结构式

其电离情况及各种存在形式的颜色为 [8]:



由于其各种存在形式的颜色不同, 当体系酸度变化时, 体系中 CAS 各种存在形式的相对含量 (浓度) 发生变化, 因而颜色改变。

表 1 结果表明, 只有当 pH 值大于 8.4 时, CAS 溶液才具有可逆热致变色现象。而实验表明 $\text{RE}(\text{III})$ -CAS 体系 ($\text{RE} = \text{La} - \text{Lu}$) 在 pH 3.30, 4.50, 4.80, 5.20, 5.90 时均无热致变色现象, 颜色分别为橙红、橙红、橙、橙黄和黄色, 不随温度而变化。而在 $4.80 < \text{pH} < 5.20$ 时, 所有 $\text{RE}(\text{III})$ -CAS 体系均存在明显的可逆热致变色现象, 即

玫瑰 ←→ 淡黄
(较低温) (较高温)

从La(Ⅲ)-CAS到Lu(Ⅲ)-CAS,其变色温度依次为65, 63, 64, 62, 65, 65, 65, 64, 65, 65, 64, 65, 65和63℃. 由于在此酸度下CAS本身并无热致变色特征,所以,RE(Ⅲ)-CAS体系的热致变色现象是由配合物RE(Ⅲ)-CAS产生的.其变色特征为可逆单变色,热致变色最佳pH范围是4.80 < pH < 5.20.

2.2 影响热致变色的因素

2.2.1 酸度的影响

室温下,Er(Ⅲ)-CAS体系在不同酸度下的吸收光谱曲线见图2,相应的吸收光谱数据及颜色变化见表2.

表2 RE(Ⅲ)-CAS体系在不同酸度下的吸收光谱和颜色(20℃)

中心离子	pH	颜色	λ_{max} (nm)	A	pH	颜色	λ_{max} (nm)	A	pH	颜色	λ_{max} (nm)	A
La	3.30	橙红色	520	0.160	4.51	橙色	490	0.140	5.88	黄色	468	0.160
Ce	3.30	橙红色	520	0.170	4.51	橙色	480	0.141	5.88	黄色	465	0.160
Pr	3.30	橙红色	520	0.168	4.43	橙色	490	0.156	5.87	黄色	470	0.168
Nd	3.30	橙红色	520	0.160	4.41	橙色	490	0.130	5.86	黄色	468	0.156
Sm	3.20	橙红色	520	0.172	4.42	橙色	520	0.140	5.88	黄色	462	0.160
Eu	3.28	橙红色	520	0.168	4.46	橙色	500	0.148	5.85	黄色	470	0.164
Gd	3.28	橙红色	520	0.160	4.47	橙色	500	0.148	5.86	黄色	465	0.156
Tb	3.24	橙红色	520	0.164	4.45	橙色	510	0.156	5.87	黄色	468	0.156
Dy	3.26	橙红色	520	0.164	4.48	橙色	510	0.152	5.85	黄色	470	0.160
Ho	3.30	橙红色	518	0.160	4.42	橙色	516	0.148	5.88	黄色	470	0.144
Er	3.25	橙红色	522	0.172	4.43	橙色	510	0.148	5.84	黄色	470	0.152
Tm	3.30	橙红色	510	0.168	4.46	橙色	510	0.152	5.80	黄色	470	0.160
Yb	3.30	橙红色	520	0.180	4.45	橙色	520	0.156	5.84	黄色	472	0.160
Lu	3.27	橙红色	520	0.172	4.41	橙色	518	0.152	5.86	黄色	470	0.160

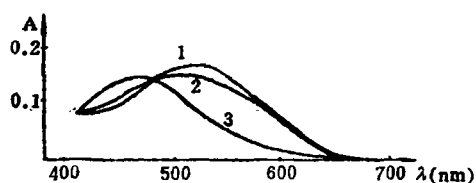


图2 20℃时不同酸度下Er(Ⅲ)-CAS体系的吸收曲线
1. pH3.30, 2. pH4.50, 3. pH5.90

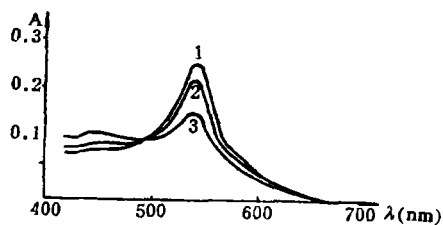


图3 pH5.00时不同温度下Er(Ⅲ)-CAS体系吸收曲线
1—20℃, 2—30℃, 3—40℃

可以看出,当pH值增大时,Er(Ⅲ)-CAS体系在长波长处的吸收峰值减小而短波长处的吸收峰值增大.当pH值由3.30增至5.90时,长波长处的吸光度值减小了2.1倍,

而短波长处的吸光度值则增大了1.2倍,并在490nm处有一等吸收点。其余RE(III)-CAS体系的吸收曲线与Er(III)-CAS类似,仅吸光度增减幅度不同而已(详见表2)。

2.2.2 温度的影响

pH=5.00的Er(III)-CAS溶液在不同温度下的吸收光谱见图3,其热致变色情况列于表3。由图3可以看出,当温度由20℃升至40℃时,长波长的峰值减小了1.6倍,而短波长的峰值增大了1.4倍,在490nm处有一等吸收点。这种变化同前述的酸度对RE(III)-CAS体系吸收光谱的影响结果是一致的,即增大体系的pH值相当于升高温度^[7]。其余RE(III)-CAS体系的吸收光谱随温度的变化结果类似于Er(III)-CAS的变化结果(见表3),都具有比较明显的热致变色性能。

表3 RE(III)-CAS体系在不同温度下的热致变色性能*(pH=5.00)

中心离子	20℃			30℃			40℃			热致变色效果
	λ_{max} (nm)	A	颜色	λ_{max} (nm)	A	颜色	λ_{max} (nm)	A	颜色	
La	540	0.184	玫瑰红	540	0.140	淡红	541	0.100	淡黄	明显
Ce	540	0.272	玫瑰红	540	0.248	淡红	541	0.176	淡黄	明显
Pr	538	0.220	玫瑰红	542	0.192	淡红	543	0.116	淡黄	明显
Nd	540	0.276	玫瑰红	540	0.248	淡红	540	0.168	淡黄	明显
Sm	540	0.256	玫瑰红	540	0.236	淡红	541	0.168	淡黄	明显
Eu	540	0.260	玫瑰红	540	0.240	淡红	541	0.160	淡黄	明显
Gd	540	0.180	玫瑰红	540	0.148	淡红	540	0.084	淡黄	明显
Tb	539	0.244	玫瑰红	539	0.224	淡红	540	0.164	淡黄	明显
Dy	540	0.260	玫瑰红	540	0.232	淡红	540	0.160	淡黄	明显
Ho	540	0.188	玫瑰红	540	0.168	淡红	540	0.112	淡黄	明显
Er	540	0.240	玫瑰红	540	0.216	淡红	540	0.144	淡黄	明显
Tm	540	0.204	玫瑰红	540	0.192	淡红	540	0.168	淡黄	明显
Yb	538	0.207	玫瑰红	538	0.180	淡红	538	0.124	淡黄	明显
Lu	540	0.220	玫瑰红	540	0.200	淡红	541	0.132	淡黄	明显

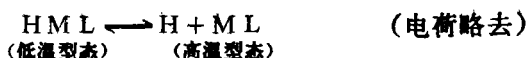
* [CAS]= $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, [RE³⁺]= $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, λ_{max} 为最大吸收波长

2.3 RE(III)-CAS配合物的组成及稳定常数

在[RE³⁺]= $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, [CAS]= $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, I=0.10(NaClO₄), pH=5.10, 工作波长 $\lambda=540 \text{ nm}$ 的实验条件下,以空白试剂作参比,用等摩尔系列法测得RE(III)-CAS体系整合物的组成为1:1。La, Pr, Nd, Gd, Tb和Lu的整合物在20℃时的稳定常数lgK值分别为:7.16, 6.22, 6.01, 6.10, 6.06和7.22。可以看出,在本实验条件下,所研究的配合物是稳定的。

2.4 热致变色机理

从前面讨论的温度和酸度与体系吸收光谱之间的关系可以看出,升高温度相当于提高体系pH值。根据这一结果,这种体系的热致变色现象可能由下列质子离解平衡所引起^[7]:



升高温度或提高pH值,上述平衡向右移动,改变了体系中具有不同颜色的物种HML和ML的浓度比,因而导致体系颜色变化,产生热致变色现象。与以前研究的RE(III)-XO, RE(III)-SXO等体系不同的是,该体系的颜色变化是由较深色(玫瑰红)变为较浅色(黄色),这可能是螯合物分子本身结构的差异性造成的。CAS分子中的两个羟基是直接连接到两个共轭的苯环上的,与XO及SXO等不同^[8]。它们所形成的螯合物的结构以及成螯后对螯合剂本身电子云分布的影响也就不同,因而导致螯合物光学性能的差异,致使其热致变色行为有较大差异。

这种由深色变为浅色的热致变色体系是否具有另一种完全不同的热致变色机理有待进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] 蔡尤训,周家茵,周世光.国防科技大学学报,1987,10(3):52
- [2] 周世光等.中国稀土学报,1988,(2):1
- [3] 周家茵等.国防科技大学学报,1990,12(1):116
- [4] 周家茵等.第二届全国应用化学学术讨论会交流论文.哈尔滨:1988
- [5] 蔡尤训等.第二届中南地区无机化学化工学术交流会交流论文.桂林:1989
- [6] 朱明华等.仪器分析.北京:高等教育出版社,1983.138~147
- [7] Nakada S, et al. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1979,52:766; 1980, 53:2252; 1981, 54:2913
- [8] 程广禄等著;王镇浦等译.有机分析试剂手册.北京:地质出版社,1985.182~191

Studies on Thermochromic Properties of the Lanthanide Chelates (VI)

Zhou Jiayin Zhou Shiguang Qi Youxun Pan Yuqin
(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

The authors studied systematically the thermochromic properties of rare earth (RE) chelates of triphenylmethane complexons. The results show that the ligand structure is an important factor affecting the thermochromic properties and mechanisms. To research the relation between the ligand structure and thermochromic properties we studied in this paper the thermochromic characteristic of the RE(III)-chrome azurol S chelates.

Key words lanthanons, rare earth chelates, thermochromism, chrome azurol S