

镧系元素- N,N -二(2-氧吡咯-1-甲基)甘氨酸-邻菲咯啉三元体系的光致变色

郑向军 王利亚¹ 郭建权 金林培*
(北京师范大学化学系, 北京 100875)
(¹ 洛阳高等师范专科学校, 洛阳 471022)

采用激发光谱、荧光光谱和紫外-可见光谱研究了镧系元素 N,N -二(2-氧吡咯-1-甲基)甘氨酸(MPG)-邻菲咯啉(phen)三元体系的性质。研究了该体系水溶液的光致变色。太阳光或汞灯照射下溶液由黄色转变成绿色,而在避光处保存,绿色褪去变成黄色溶液。这种光致变色现象与体系的 pH 值有关。

关键词: 光致变色 N,N -二(2-氧吡咯-1-甲基)甘氨酸 稀土离子 三元配合物
分类号: O614.33

由于具有光致变色性能的材料在光信息记录、纺织纤维、油墨、防伪标识及装饰等许多技术领域中的应用潜力很大^[1,2],因此,一百多年来光致变色的研究备受人们的重视。其中,关于有机化合物光致变色行为的研究较多,而对于金属配合物光致变色行为的研究相对较少。关于稀土配合物光致变色行为的研究更为鲜见。1996年 L. S. Atabekyan 等人报道过稀土离子与螺吡喃配位后,对螺吡喃光致变色性能的影响^[3]。1997年 Keiichi Kimura 等人报道利用具有光致变色性质的螺吡喃大环化合物与 La^{3+} 结合,研究产物的光化学性质^[4]。1998年 H. Görner 等人报道了螺吡喃部花青与过渡金属和稀土金属离子结合后的光诱导过程^[5]。目前,我们所了解的关于稀土配合物光致变色行为的研究只有以上三例,而且引起它们变色的都是螺吡喃分子部分。由于螺吡喃自身就可发生光致变色,所以稀土离子的存在并不是发生光致变色的必要因素。而我们在实验中发现了一系列有机化合物和 phen 配位体本身没有光致变色的性质,但稀土离子与其结合形成稀土配合物后具有光致变色的行为^[6]。本文报道 Ln^{3+} -MPG phen 三元配合物体系的光致变色现象。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

RY-1 型熔点测定仪, HITACHI 260 50 型红外光谱仪, HITACHI 850 荧光光度计, Perkin Elmer 240 C 元素分析仪, Shimadzu UV-250 分光光度计, Unity 200 核磁共振仪, ST-85 照度计。

实验中所用试剂均为分析纯试剂。

1.2 MPG 的合成及表征见文献^[7]。

1.3 Eu^{3+} -MPG 二元体系的制备

取 0.404g MPG, 溶于 20mL 水中, 再加入 0.088g Eu_2O_3 , 油浴 100℃ 左右加热搅拌, 反应

收稿日期: 1999-12-01。

国家重点基础研究发展规划项目(No. G1998061300)和国家自然科学基金资助项目(No. 29971005)。

* 通讯联系人。

第一作者: 郑向军, 女, 23 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能分子化学。

约 2h 后, 得一澄清溶液, 温度降至 70℃左右, 继续反应 3h 后, 得一无色澄清溶液。

1.4 Eu^{3+} -MPG-phen 三元体系的制备

取 0.404g MPG, 溶于 20mL 水中, 再加入 0.088g Eu_2O_3 , 油浴 100℃左右加热搅拌, 反应约 2h 后, 得一澄清溶液, 加入 0.099g phen, 温度降至 70℃左右, 继续反应 3h, 得到黄色澄清溶液。

其它镧系元素的三元体系制备方法与此类似。

1.5 光谱测定

三元配合物体系在一定强度的光照射下由黄色变成绿色溶液。在 Shimadzu UV-250 分光光度计和日立 850 型荧光光度计上分别记录三元体系由绿色衰退到黄色的吸收光谱、激发光谱和发光光谱。

2 结果与讨论

2.1 Eu^{3+} -MPG-phen 三元配合物的生成

图 1 中 a 和 b 分别是 Eu^{3+} -MPG 和 Eu^{3+} -MPG-phen 体系的激发光谱和发射光谱。其中曲线 1 是 Eu^{3+} -MPG 体系的激发光谱, 曲线 1' 是 Eu^{3+} -MPG-phen 体系的激发光谱。曲线 1 和 1' 在峰形和峰位上明显不同, 三元体系在 ~ 343nm 处有一个很强的激发谱带, 它反映了配位体的电子跃迁性质, 而在 396nm 处的激发峰是由于 Eu^{3+} 离子 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 跃迁引起的, 表明两个体系里的物种明显不同。图 1b 可知, 无论是 Eu^{3+} -MPG 或 Eu^{3+} -MPG-phen 体系, 都可以看到 Eu^{3+} 离子的特征发射。在 ~ 580nm、592nm、616nm、653nm 和 ~ 700nm 的谱带是由于 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁引起的, 但相应谱带的强度

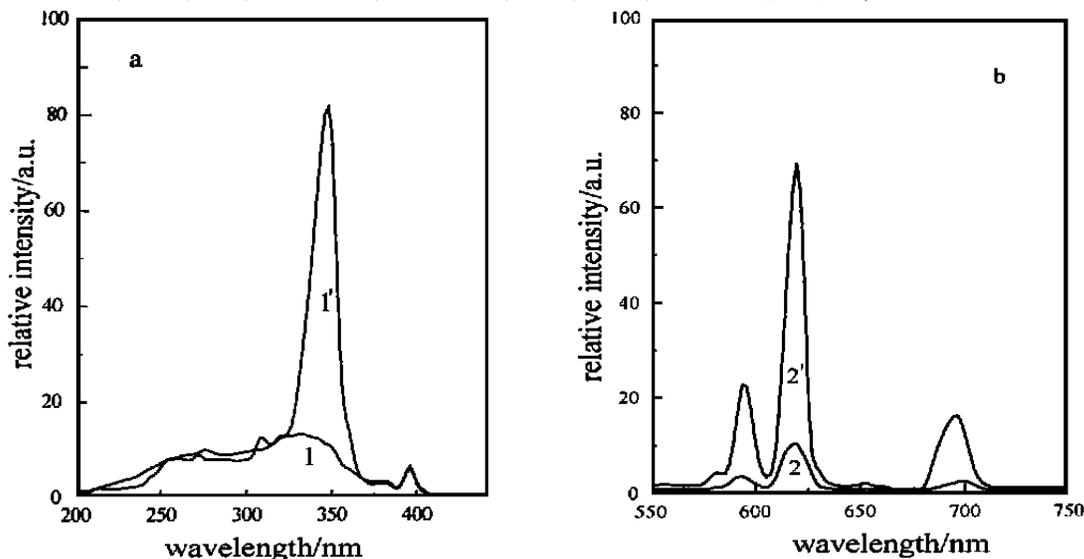


图 1 Eu^{3+} -MPG 和 Eu^{3+} -MPG-phen 体系的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 1 Excitation spectra(a) and emission spectra(b) of Eu^{3+} -MPG and Eu^{3+} -MPG-phen systems

1: Eu^{3+} -MPG, $\lambda_{\text{em}} = 616\text{nm}$ 1': Eu^{3+} -MPG-phen, $\lambda_{\text{em}} = 616\text{nm}$

2: Eu^{3+} -MPG, $\lambda_{\text{ex}} = 310\text{nm}$ 2': Eu^{3+} -MPG-phen, $\lambda_{\text{ex}} = 343\text{nm}$

bandpass: 5nm, $C_{\text{Eu}^{3+}} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

相差很大,尤其是超灵敏跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 产生的发射谱带强度的差异更为明显。这说明作为获光中心的配位体 phen 也参与了配位,形成了 Eu^{3+} -MPG-phen 三元配合物,从而产生了比 Eu^{3+} -MPG 体系更强的荧光。由于镧系元素性质的相似性, ^1H 和 ^{13}C NMR 数据表明在同样的条件下,其它 Ln^{3+} 与 MPG、phen 也能形成三元配合物。

2.2 Ln^{3+} -MPG-phen 三元体系的光致变色

Ln^{3+} -MPG-phen 黄色溶液在太阳光照射下转变成绿色溶液。图 2(a) 给出了 La^{3+} -MPG-phen 黄色溶液在 $3.5 \times 10^4 \text{ Lx}$ 太阳光照射 20min 变成绿色溶液后在可见区的吸收光谱。 La^{3+} -MPG-phen 在紫外区有较强的吸收,反映了配位体 phen 和 MPG 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁性质。实测结果表明,变色前后溶液的紫外光谱变化不大。但是,在可见区, La^{3+} -MPG-phen 黄色溶液光照变绿后在 $\sim 620\text{nm}$ 处明显产生了一个新的吸收带。在避光处随着时间的延迟,此处吸收带强度逐渐减弱(见图 2(a)), La^{3+} -MPG-phen 体系的颜色也由绿色转变成黄色。以褪色过程中最大吸收峰(624nm)的吸光度为横坐标,其它峰位相应时间的吸光度为纵坐标,得到二者的线性关系图,如图 2(b) 所示。图 2(b) 说明该体系褪色过程中只存在一个独立的反应^[8]。

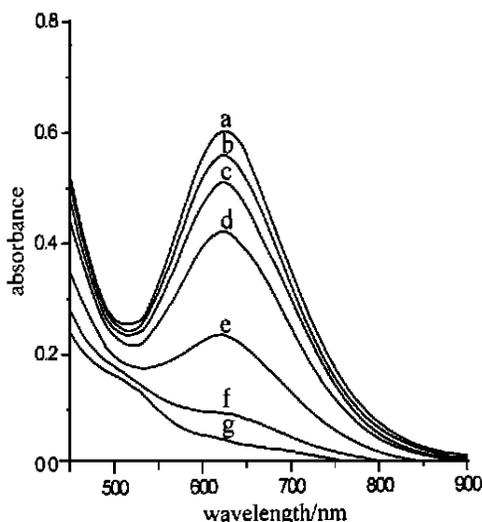


图 2(a) La^{3+} -MPG-phen 体系褪色过程中在可见区的吸收光谱

Fig. 2(a) VIS spectral changes of the La^{3+} -MPG-phen system ($C_{\text{La}^{3+}} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.76$) after sunlight irradiation ($E_s = 3.5 \times 10^4 \text{ Lx}$) for 20 min at 15°C . time intervals: 10min

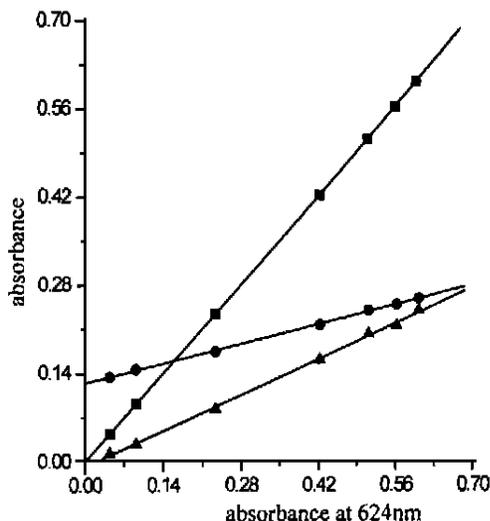


图 2(b) 624nm 处的吸光度与其它波长处的吸光度变化关系

Fig. 2(b) Absorbance at 624nm is plotted against that at 529nm (●), 624nm (■) and 726nm (▲)

体系变色的响应时间和颜色的深浅与光的强度、光照时间以及溶液的 pH 值有关。光照强度增大,光照时间增加,体系变色快,颜色深。图 3 给出了 pH 值对体系变色的影响。pH=5.67 时, $\sim 620\text{nm}$ 处的吸收很强,而 pH=5.15 时,此吸收带变弱,在 pH=4.37 时,此吸收峰已不明显了。这说明 pH 值较高时,体系变色深,而 pH 值较低时,体系几乎不变色。但过高的 pH 值会导致镧系离子以氢氧化物沉淀的形式析出。

图 4(a) 和 (b) 给出了 Eu^{3+} -MPG-phen 三元体系由绿色变为黄色过程中的激发光谱和发射光谱,从其激发光谱(图 4(a))可以看出,褪色过程中,其峰形发生明显的变化,这说明变色

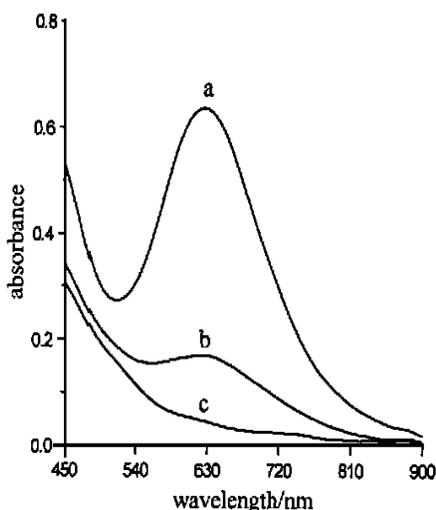


图 3 pH 值对体系变色的影响

Fig. 3 Effect of pH on photochromism of the La^{3+} -MPG-phen system ($C_{\text{La}^{3+}} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) after sunlight irradiation ($E_s = 3.5 \times 10^4 \text{ Lx}$) for 20 min at 20°C

a: $\text{pH} = 5.76$ b: $\text{pH} = 5.15$ c: $\text{pH} = 4.37$

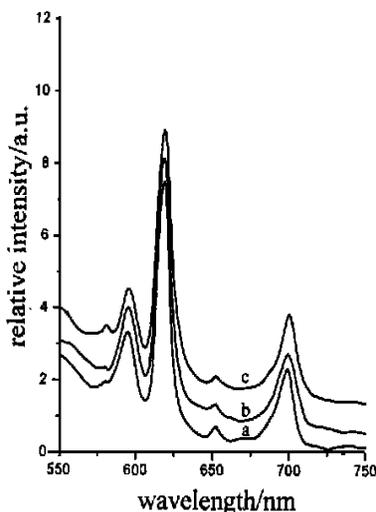
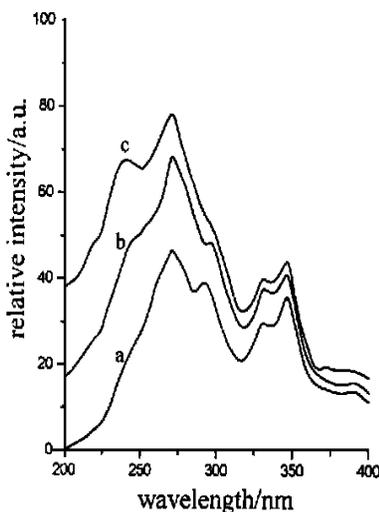


图 4(a) Eu^{3+} -MPG-phen 体系变色过程中的激发光谱

Fig. 4(a) Excitation spectra of the Eu^{3+} -MPG-phen system in decolorization process ($C_{\text{Eu}^{3+}} = 1.28 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.4$) after sunlight irradiation ($E_s = 2.5 \times 10^4 \text{ Lx}$) for 15 min at 20°C . $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$, bandpass: 5nm, time intervals: 10min

图 4(b) Eu^{3+} -MPG-phen 体系变色过程中的发射光谱

Fig. 4(b) Emission spectra of the Eu^{3+} -MPG-phen system in decolorization process ($C_{\text{Eu}^{3+}} = 1.28 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.4$) after sunlight irradiation ($E_s = 2.5 \times 10^4 \text{ Lx}$) for 15 min at 20°C . $\lambda_{\text{ex}} = 348 \text{ nm}$, bandpass: 5nm, time intervals: 10min

前后体系里的物种在发生改变。从图 4(b) 可以看出, 体系变色过程中, 其发射谱带的峰形和峰位不变, 都反映了 Eu^{3+} 的特征发射, 其中位于 616nm 处由超灵敏电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 引起的发射峰强度都最大。但是黄色溶液的荧光强度明显的比绿色溶液的强, 这是由于变色过程

中体系里镧配合物发生改变引起的。有关稀土配合物的变色机理正在探讨中。

参 考 文 献

- [1] Brown G. H. Ed. *Photochromism, Wiley-Interscience: New York, 1971.*
- [2] Dürr H., Bouas laurent H. Ed. *Photochromism, Molecules and Systems*, Amsterdam: Elsevier, **1990.**
- [3] Atabekyan L. S., Lilikin A. I., Zakharova G. V. et al *High Energy Chemistry*, **1996**, **30**(6), 452.
- [4] Kimura K., Utsumi T., Teranishi T. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**(22), 2452.
- [5] Görner H., Chibisov A K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, **94**(17), 2557.
- [6] WANG Li Ya(王利亚), ZHENG Xiang Jun(郑向军), WANG Hong Zhi(王宏志) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1999**, **20**(6), 835.
- [7] ZHENG Xiang Jun, WANG Zhe Ming, WANG Yair Qia et al *Acta Cryst.*, **1999**, **C55**, 1333.
- [8] Li Y. T., Zhou J. W., Wang Y. Q. et al *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1998**, **113**, 65.

Photochromism of the Ternary System Lanthanide-N, N-Bis (2-Oxopyrrolidin-1-ylmethyl) Glycine Phenanthroline

ZHENG Xiang Jun WANG Li Ya¹ GUO Jiar Quan JIN Lir Pei^{*}

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

(¹Luoyang High Education Training School, Luoyang 471022)

The ternary system Lanthanide (Ln)-N, N-bis(2-oxopyrrolidin-1-ylmethyl) glycine (MPG)-phenanthroline (phen) has photochromism turning from yellow to green in aqueous solution when irradiated with sunlight or Hg lamp while undergoing a reversible colour change from green to yellow in dark. With excitation spectrum, emission spectrum and UV-VIS spectra, its photochromic behavior and the effect of pH on it were investigated.

Keywords: photochromism N, N-bis(2-oxopyrrolidin-1-ylmethyl) glycine lanthanides ternary complex