

研究简报

荧光素和 2,7-二氯荧光素与某些金属 离子配合物的电学性质及结构

王流芳* 吴集贵 马昭礼

(兰州大学化学系, 兰州)

张仿清 晏国洪

(兰州大学物理系, 兰州)

何凤英 王 淇

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州)

荧光素和 2, 7-二氯荧光素是两种极其灵敏的指示剂和生物荧光染色剂, 早已为人们所熟知, 然而, 它们在其它方面的应用却未见报道. 本文报道了荧光素、2, 7-二氯荧光素与某些金属离子配合物的电学性质与结构, 这些工作尚未见文献报道.

实 验

仪器和试剂 ZC-36 型超高阻测试仪(上海第六电表厂), XD-3A 型 X 光衍射仪(日本岛津公司).

荧光素 分析纯(北京化工厂); 2, 7-二氯荧光素 分析纯(北京化工厂); RE_2O_3 99.9% (上海跃龙化工厂); RECl_3 99% (兰州 903 厂); AgNO_3 分析纯; CdCl_2 分析纯.

配合物的制备 RE_2O_3 用 1:1 HCl (v/v) 溶解, 反复加水蒸发至溶液 pH 为 4; AgNO_3 , CdCl_2 用蒸馏水溶解, 分别配制成 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的稀溶液备用. 取 50 mL Ag^+ , Cd^{2+} , RE^{3+} 离子的溶液分别置于 250 mL 锥形瓶中, 搅拌下分别滴加 40 mL 荧光素二钠盐溶液, 沉淀很快析出, 继续搅拌 1~2 h, 过滤, 用水洗涤沉淀, 抽干, 干燥至恒重, 分别得到荧光素银(I)、荧光素镉(II)、荧光素与混合稀土(III)所形成的固态配合物.

另取 100 mL La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} 等稀土离子溶液分别置于 250 mL 锥形瓶中, 在搅拌下分别滴加 75 mL 2, 7-二氯荧光素二钠盐溶液, 沉淀很快析出, 继续搅拌 1~2 h, 用水洗涤沉淀物至无 Cl^- 离子为止. 抽干, 置于硅胶干燥器中, 干燥至恒重, 分别得到 2, 7-二氯荧光素镧(III)、2, 7-二氯荧光素铈(III)、2, 7-二氯荧光素镨(III)等固态配合物.

化合物导电性质与电导激活能的测定 将干燥的荧光素、2, 7-二氯荧光素及其新合成的配合物在红外压片机上于约 10 吨重压力下制成 0.05~0.15 cm 厚的薄片, 然后用 ZC-36 型超高电阻测试仪于不同温度下测量其电阻. 将样品加热到 200°C 左右, 然后缓慢冷却, 直至室温, 测量样品的电阻值, 以样品的厚度和表面积计算其电阻率, 得出电阻率对 $1000/T$ 的图.

X 射线分析 用 XD-3A 型 X 光衍射仪测定各化合物的结构. 实验条件: Fe 靶, 管压 30 kV, 管流 25 mA, 角度扫描 $15^\circ \sim 50^\circ$.

1985 年 3 月 4 日收到. 兰州大学化学系 80 级胡安全、81 级张新怀两同学参加了部分实验工作.

结果与讨论

半导体导电性质 由图 1、2 看出, 荧光素、2, 7-二氯荧光素及其相应的配合物, 在测量温度范围内, 随温度升高, 电阻率均按指数规律减小, 这说明这些化合物都具有半导体的导电性质。

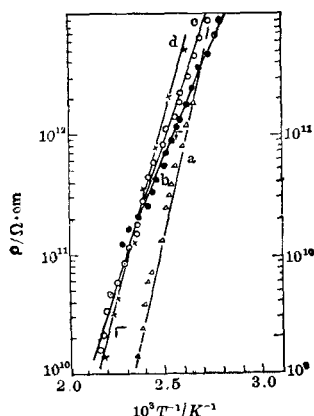


图1 荧光素及其与 Ag(I), Cd(II), RE (III) 配合物的电阻率与 $1/T$ 的关系
a—荧光素镧(II); b—荧光素;
c—荧光素银(I); d—荧光素混合稀土(III)

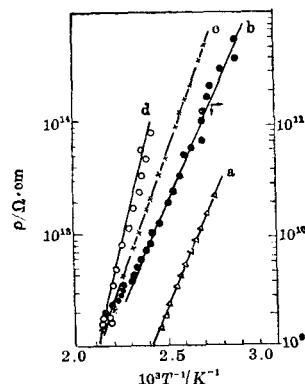


图2 2, 7-二氯荧光素及其与 La(III)、Ce(III)、Pr(III) 稀土配合物的电阻率与 $1/T$ 的关系
a—2, 7-二氯荧光素镧(III); b—2, 7-二氯荧光素铈(III); c—2, 7-二氯荧光素镨(III); d—2, 7-二氯荧光素

由图 1、2 还可看出, 上述化合物均符合激活型的导电规律, 可用下面公式近似计算出各化合物的电导激活能

$$\rho = \rho_0 e^{-\Delta E/kT}$$

式中: ρ 为电阻率, ρ_0 为前置因子, ΔE 为电导激活能, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度。

根据各样品 $\lg \rho - 1000/T$ 曲线的斜率, 计算出各种化合物的电导激活能。

计算结果, 荧光素及其银(I)、镧(II)和混合稀土(III)配合物的电导激活能分别为 0.94、1.20、1.42 及 0.76 eV, 2, 7-二氯荧光素及其镧(III)、铈(III)、镨(III)配合物的电导激活能分别为 1.40、0.75、0.76 及 0.87 eV。

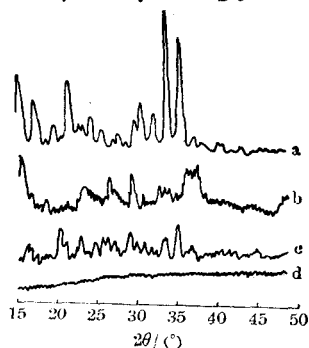


图3 荧光素及其配合物的 X 射线光谱图
a—荧光素; b—荧光素银(I); c—荧光素镧(II);
d—荧光素混合稀土(III)配合物

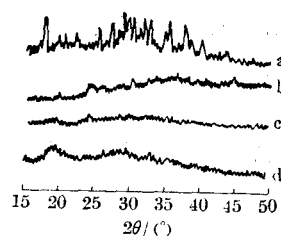


图4 2, 7-二氯荧光素及其稀土配合物的 X 射线衍射图
a—2, 7-二氯荧光素; b—2, 7-二氯荧光素镧(III);
c—2, 7-二氯荧光素铈(III); d—2, 7-二氯荧光素镨(III)

由此看出,荧光素与常见元素 Ag(I)、Cd(II) 配合后,其激活能($4E$)值明显增大,而当荧光素及 2, 7-二氯荧光素与某些稀土元素形成配合物后,激活能($4E$)数值却明显降低。

X 射线衍射图分析 由图 3、4 看出,荧光素本身有许多尖锐的晶面衍射峰,是一多晶,它与 Ag(I)、Cd(II) 配合后,仍保持多晶的性质。而当它与混合稀土离子配合后,衍射峰已基本消失,说明荧光素稀土配合物基本上为非晶态。2, 7-二氯荧光素也具有多晶的性质,衍射峰十分尖锐,当它与 La(III), Ce(III), Pr(III) 配合后,衍射峰已比较平滑,这说明晶化现象大为减弱。

吴大明同志在本工作中给予帮助,表示深切的感谢。

参 考 文 献

- [1] Bhobe, R. A., *J. Indian Chem. Soc.*, **1974**, 51, 846.

Studies on the Electric Property and Structure of Fluorescein, 2, 7-Dichlorofluorescein and their Rare Earth Complexes

Wang Liu-Fang* Wu Ji-Gui Ma Zhao-Li

(Department of Chemistry, Lanzhou University Lanzhou)

Zhang Fang-Qing Yan Guo-Hong

(Department of Physics, Lanzhou University Lanzhou)

He Feng-Ying Wang Qi

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou)

Abstract

In this paper, the change of resistivity with temperature of fluorescein and its complexes with Ag(I), Cd(II) and RE(III) (rare earth elements) and of dichlorofluorescein and its complexes with La(III), Ce(III) and Pr(III) were studied. It was found that the resistivities of the fluoresceins and their complexes with Ag(I), Cd(II) and rare earths decrease with increasing of temperature. This result clearly suggests that both fluoresceins and their complexes with Ag(I), Cd(II) and rare earths have semiconducting properties. When the fluorescein and dichlorofluorescein and their complexes were studied by X-ray diffraction analysis, the fluorescein, dichlorofluorescein and their complexes with Ag(I), Cd(II) show many diffraction peaks and behave as crystalline materials. But the complexes formed with rare earth do not exhibit sharp peak, showing that these complexes are non-crystalloid.