

稀土(铕、铽)配合物中荧光性能相互影响

陈仲清^{a,b} 郭栋才^{a*} 夏良树^b

(^a 湖南大学化学化工学院 长沙 410082; ^b 南华大学化学化工学院 衡阳)

摘 要 以5-磺基水杨酸、 α -噻吩甲酰三氟丙酮为小分子配体,以溶液聚合制备的甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸共聚物(PMMA-AA)为高分子配体,合成了一系列铕、铽的高分子配合物,并通过UV、IR和元素分析对其结构进行了表征。用荧光分光光度计研究了它们的荧光性能及铕、铽之间的荧光性能的互相影响规律,讨论了它们的荧光发射峰位、荧光发射强度与组成的关系。实验结果表明,在稀土(铕、铽)多核高分子荧光配合物中, Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的荧光光谱有相互敏化或猝灭的作用。其中 Eu^{3+} 对 Tb^{3+} 的荧光有很强的荧光猝灭作用,且在 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+}) = 1:1$ 时, Eu^{3+} 对 Tb^{3+} 的荧光猝灭作用最大; Tb^{3+} 在低浓度 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})$ 大于 1:1 时, Tb^{3+} 对 Eu^{3+} 的荧光有猝灭作用, Tb^{3+} 在高浓度 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})$ 小于 1:1 时, Tb^{3+} 对 Eu^{3+} 的荧光有很强的敏化作用。

关键词 稀土, 高分子, 配合物, 合成, 荧光性能

中图分类号: O616

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)10-1157-05

在将稀土离子引进到高分子时,大多数的科研工作者均是采用掺杂法制备高分子材料^[1]。掺杂不失是一种简便、适用性广和实用性强的方法,但它主要为物理混合,因而存在许多的局限性^[2,3],如稀土配合物与高分子材料之间相容性差,易发生相分离,影响材料性能,导致强度受损,透明性变差;稀土配合物在基质材料中分散性欠佳,导致荧光分子在浓度高时发生淬灭作用,致使荧光强度下降,荧光寿命降低。另一种制备高分子荧光材料的方法为采用键合法。目前主要有先聚合再配合和先配合再聚合 2 种研究方法。按先聚合再配合的方法制得的荧光材料中稀土离子分布均匀,不成簇,因而稀土元素含量较高时仍能保持荧光强度随稀土含量增加而线性递增,不出现淬灭现象,并且可以制得透明度好的荧光材料。 $\text{Eu}(\text{III})$ 有机配合物在紫外线照射下发出强的红光, $\text{Tb}(\text{III})$ 有机配合物在紫外线照射下发出强的绿光,以有机小分子为配体合成稀土双核配合物,并研究它们荧光光谱及相互作用^[4-6]。本文将 $\text{Eu}(\text{III})$ 、 $\text{Tb}(\text{III})$ 同时配合到高分子聚合物上,合成了一系列不同含量的 Eu 、 Tb 双核高分子配合物,利用红外光谱、紫外光谱测试技术对其结构进行了表征,用荧光光谱、荧光强度分析了其发光性能,并研究了 $\text{Eu}(\text{III})$ 、 $\text{Tb}(\text{III})$ 荧光发射性能间的相互影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Eu_2O_3 (99.99%) ; Tb_4O_7 (99.99%) ; 乙醇钠(自制) ; α -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)、5-磺基水杨酸(SSAH₂)等试剂均为分析纯。

以二甲亚砜、异丙醇和丙二醇的混合液为溶剂溶解配合物,配制 1×10^{-5} mol/L 的溶液,用 UV8500 型紫外分光光度计测定配合物及配体的紫外吸收光谱; PERKIN ELMER Spectrum One 型红外光谱仪,以 KBr 压片法测定; WD-10 型荧光光度计; PE2400 II 型元素分析仪,稀土元素含量用 EDTA 法测定; 高分子聚合物中 AA 单元用中和法测定,聚合物的平均分子量用粘度法测定。

1.2 配合物的制备

1.2.1 三氯化铕及三氯化铽的制备 准确称取一定量的 Eu_2O_3 (或 Tb_4O_7) 溶于 6 mol/L 的 HCl (或浓

HCl) 中,水浴加热,蒸发至干时加入丙酮,至丙酮完全挥发后,真空干燥 8 h,取出,以乙醇溶解,并转移至 100 mL 容量瓶中备用。

1.2.2 高分子聚合物的制备

以丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯为单体(物质的量的比为 1:3,丙烯酸为配位单体,甲基丙烯酸甲酯用于调节配合物的玻璃化温度 T_g 和与稀土配位的空间位阻作用),以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,以体积比为 1:1 乙酸乙酯和甲苯的混合液作溶剂,聚合温度控制在 78~85 °C,溶液聚合得聚合物沉淀,以适量的乙醇(95%)洗涤以除去乙酸乙酯和甲苯,以无水乙醇浸泡 12 h,溶解备用。

1.2.3 铈及铕的二元配合物的制备 按 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{HTTA})=1:1$ 量取试剂,先将 HTTA 溶于适量的乙醇中,然后逐滴加入 EuCl_3 的乙醇溶液,调节 pH 值为 5~6,反应 2 h,得浅黄色液体,备用。

按 $n(\text{Tb}^{3+}):n(\text{SSAH}_2)=1:1$ 量取试剂,先将 SSAH_2 溶于适量的乙醇中,在搅拌下逐滴加入 TbCl_3 的乙醇溶液,调节 pH 值为 5~6,反应 2 h,得乳白色液体,备用。

1.2.4 稀土(铈、铕)高分子配合物的制备 按 $n(\text{聚合物(以 AA 单元计)}):n(\text{稀土})=3:1$ 取量。在装有回流冷凝管的四口烧瓶中,水浴加热并控温 65 °C,先加入聚合物溶液,然后在搅拌下逐滴加入铕的二元配合物液体及铈的二元配合物液体,反应 2 h。再调节 pH 值为 6~7 时,产生大量的沉淀,继续搅拌反应 2 h,此时沉淀会形成胶状,加入石油醚静置 24 h,过滤,洗涤,真空干燥,研磨得稀土(铈、铕)高分子配合物。通过控制铈、铕的量制备了一系列的稀土(铈、铕)高分子配合物。

2 结果与讨论

2.1 稀土(铈、铕)高分子配合物的性质及组成

测定的高分子聚合物的平均分子量为 15 250,聚合物溶液中 AA 单元含量为 1.457 7 mmol/g,聚合物中 AA 单元和 MMA 单元物质的量比为 1:6。配合物的颜色为白色至浅红色,难溶于水、乙醇、乙醚、丙酮等溶剂,溶于二甲亚砜,异丙醇和丙二醇的混合溶剂中,在三用紫外灯下,人眼观察到的发光情况、配合物中 Eu 与 Tb 的比和元素分析数据见表 1。

表 1 配合物中 Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 物质的量的比、发光情况和元素分析数据

Table 1 Molar ratios of Eu^{3+} and Tb^{3+} , luminescences and elemental analysis data of complexes

No	$n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})$	Luminescence		Elemental analysis data(calcd.)/%		
		254 nm*	365 nm*	Re	C	H
1	1.0:0.0	red	strong red	6.30(6.25)	52.32(52.83)	6.58(6.67)
2	0.9:0.1	red	red	6.32(6.28)	52.30(52.73)	6.58(6.66)
3	0.7:0.3	red	red	6.31(6.32)	52.18(52.52)	6.56(6.65)
4	0.5:0.5	red	red	6.40(6.36)	52.17(52.32)	6.70(6.63)
5	0.3:0.7	red	red	6.45(6.41)	51.95(52.11)	6.75(6.62)
6	0.1:0.9	light green	light green	6.51(6.45)	51.88(51.91)	6.75(6.61)
7	0.0:1.0	green	green	6.55(6.47)	51.80(51.81)	6.71(6.60)
8	0.0:0.0	non	non	—	57.52(57.72)	9.42(9.62)

* excitation wavelength.

从表 1 中元素分析数据可以推断出配合物的分子组成为 $\text{Na}_{(2-x)}\text{Eu}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{TTA})_x(\text{SSA})_{(1-x)}\text{L}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L 为高分子配体单元,其组成为 $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_{14}$, x 为 0~1),各元素的实测值与理论计算基本相符。

2.2 紫外光谱

稀土(铈、铕)高分子配合物及其配体的紫外特征吸收峰波长如表 2 所示。研究结果表明,所合成的稀土(铈、铕)高分子配合物的紫外光谱基本相似,本文仅给出了 3 号配合物及其配体的紫外光谱图(图 1)。

表 2 配合物及其配体的紫外光谱数据

Table 2 Data of UV spectra of the complexes and ligands

Complex	Absorption peak wavelength/nm	Ligand	Absorption peak wavelength/nm
No. 1	243.0, 265.5	HTTA	237.5, 265.5
No. 2	243.0, 347.5	SSAH ₂	243.5, 300.5
No. 3	243.5, 348.0	polymer	243.0
No. 4	243.5, 346.5		
No. 5	243.5, 297.5		
No. 6	243.5, 298.0		
No. 7	243.0, 298.0		

由表 2 及图 1 可以看出, α -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)、5-磺基水杨酸(SSAH₂)的紫外吸收主要在 230~320 nm, 其中 HTTA 的最大吸收峰在 237.5 和 265.5 nm, SSAH₂ 的最大吸收峰在 243.5 和 300.5 nm, 高分子配体的紫外吸收主要在 230~254 nm, 最大吸收峰在 243 nm。所有配体在与稀土配位后的紫外特征吸收峰均发生位移并叠加形成了新波形的相应配合物的特征吸收峰, 该配合物在 200~360 nm 均有较强的紫外吸收能力, 这表明稀土分别与第一小分子配体 α -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)、5-磺基水杨酸(SSAH₂) 和第二高分子配体形成了稳定的螯合环, 说明稀土与配体间已配位成键。

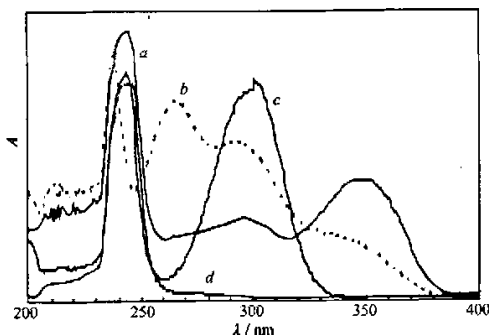


图 1 3 号配合物(a)及配体 HTTA(b)、SSAH₂(c)、高分子配体(d)的紫外光谱图

Fig. 1 UV spectra of complex No. 3 and its ligands

a. complex No. 3; b. HTTA; c. SSAH₂; d. polymer ligand

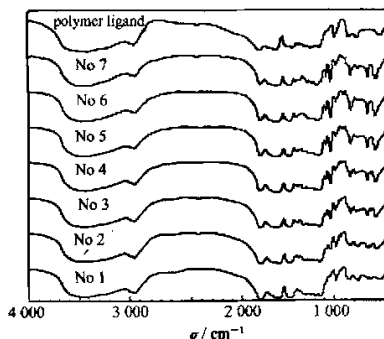


图 2 配合物及高分子配体的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of complexes and the polymer ligand

2.3 红外光谱

配合物的红外光谱见图 2。由图可以看出, 各配合物的红外光谱与高分子配体的红外光谱相比较, 存在明显的不同, 说明配体在形成配合物后结构环境发生了变化。本文就 4 号配合物和高分子配体的红外光谱进行比较(见图 3), 位于 1729 cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰位^[7]在配合物中出现在 1713 cm^{-1} , 发生了红移, 位于 1564 cm^{-1} 的 $-\text{COO}^-$ 不对称伸缩振动峰移到 1544 cm^{-1} , 且峰宽增加, 这是因为羧基中 $-\text{C}-\text{O}$ 基团上氧的孤对电子部分转移到稀土离子的外层空轨道上, 致使 $-\text{C}-\text{O}$ 的 σ 共价键键长伸长和键能降低, 同时羧基脱氢后与稀土离子形成稳定的螯合环, 此时的共轭效应使体系的 p 电子云密度更趋于均匀而略有下降, 又造成了一 $-\text{C}-\text{O}$ 极性共价键的减弱, 上述 2 方面的作用均使键力常数减少, 使 $-\text{C}-\text{O}$ 特征吸收峰向低波数方向移动, 这表明了羧基与稀土离子配位成键; 配合物在 814 cm^{-1} 出现了芳烃的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动峰(2H 相联, 1,2,5 取代)^[8]; 这表明 5-磺基水杨酸已配位; 配合物分别在 1358 、 1035 和 722 cm^{-1} 出现噻吩环的 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{S}$ 的特征吸收峰, 分别在 1186 和 1305 cm^{-1} 出现 CF_3 的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰^[9], 这表明 α -噻吩甲酰三氟丙酮已配位成功。位于 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 出现一宽吸收峰, 为水分子振动吸收峰, 表明配合物中含有结晶水。

2.4 荧光光谱

2.4.1 荧光光谱与组成的关系 配合物的荧光光谱见图 4。由图可见, Eu 的荧光发射峰位于 595 和

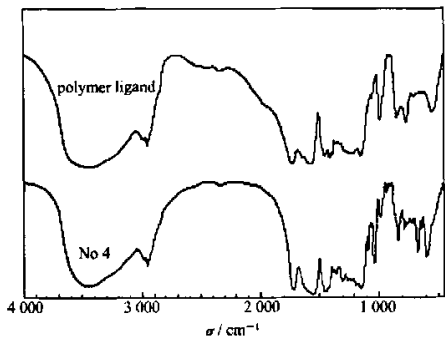


图 3 配合物(4)及高分子配体的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of complex (4) and its polymer ligand

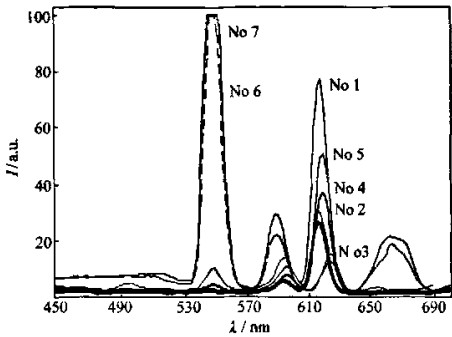


图 4 配合物的荧光发射光谱图

Fig. 3 Emission spectra of complexes

616 nm, 分属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ 能级间的跃迁, Tb 的荧光发射峰位于 496, 550, 590 和 624 nm, 分属于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_4$ (弱), $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_3$ (弱), 能级间的跃迁。配合物的荧光发射峰位与组成的关系列于表 3。由表 3 数据可知, 与纯 Eu 相比, 配合物中 Eu^{3+} 的各荧光发射峰峰位变化小, 与纯 Tb 相比, 配合物中 Tb^{3+} 的各荧光发射峰峰位均无变化, 表明 Tb^{3+} 的荧光发射峰位不受 Eu 的影响。 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_3$ 2 个荧光跃迁发射峰由于与 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ 2 个强度大的荧光跃迁发射峰很接近, 在含 Eu 的配合物中无法精确指出, 只有在纯的 Tb 配合物中才能清楚地观测到。

表 3 荧光发射峰位 (nm) 与组成的关系

Table 3 Relationships between the emission peak positions (nm) and the compositions of complexes

$n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})$	Eu^{3+}/nm		Tb^{3+}/nm		$n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})$	Eu^{3+}/nm		Tb^{3+}/nm	
	$^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$	$^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$		$^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$	$^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$
1.0:0.0	595	616			0.5:0.5	596	620		550
0.9:0.1	595	616			0.3:0.7	596	620	496	550
0.7:0.3	595	616			0.0:1.0			496	550

2.4.2 荧光发射强度与组成的关系 以纯 Eu 的配合物的 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ 及纯 Tb 的配合物的 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ 跃迁发射峰强度实测值为标准, 计算出各配合物中 Eu、Tb 含量相同的理想混合物中各跃迁发射峰的强度 I_{Theo} 及配合物实测荧光发射峰强度 I_{exp} 和对应的理想混合物中各发射的强度之差与理论的比值 $P[P=(I_{\text{exp}}-I_{\text{Theo}})/I_{\text{Theo}}]$ ^[4], 各有关数据列于表 5。P 值表示 Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 之间相互敏化或淬灭的程度(因为 Tb^{3+} 在 595 和 616 nm 附近的荧光强度很弱, 特别是在含 Eu 的配合物中更弱, 故 Tb 在此区域内的荧光强度理论值只按 Eu 计算), $P>0$, 表示敏化, $P<0$, 表示淬灭, 离 0 越远, 说明它们之间的相互作用越大, 因而敏化或淬灭作用就越强。

表 5 配合物的荧光光谱数据

Table 5 Data of fluorescence spectra of complexes

$n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})$	Eu^{3+}						Tb^{3+}					
	595 nm			616 nm			496 nm			550 nm		
	I_{exp}	I_{Theo}	P	I_{exp}	I_{Theo}	P	I_{exp}	I_{Theo}	P	I_{exp}	I_{Theo}	P
1.0:0.0	14.1	14.1	0.0	77.4	77.4	0.0						
0.9:0.1	6.1	12.7	-0.52	30.3	69.66	-0.57	2	5.91	-0.66	2.2	10.27	-0.79
0.7:0.3	5.9	9.87	-0.40	26.3	54.18	-0.51	2	17.73	-0.89	2.4	30.81	-0.92
0.5:0.5	8	7.05	0.13	36.4	38.70	-0.06	2.8	29.55	-0.91	4.6	51.35	-0.91
0.3:0.7	10.9	4.23	1.58	50.8	23.22	1.19	5.1	41.37	-0.88	10.2	71.89	-0.86
0.1:0.9	21.9	1.41	14.5	12.2	7.74	0.57	43.4	53.19	-0.18	102.3	92.43	0.10
0.0:1.0							59.1	59.1	0.00	102.7	102.7	0.00

由表 5 可以看出, Tb^{3+} 在 496 nm 的 P 值均小于 0, 在 550 nm 的 P 值除配合物(0.1:0.9)外均小于

0,而且在 Eu^{3+} 含量为 50% 时, P 值最小,表明 Eu^{3+} 对 Tb^{3+} 有很强荧光淬灭作用。 Eu 的 P 值,当 Tb^{3+} 的摩尔分数在 0.5 下时均小于 0,表明 Tb^{3+} 对 Eu^{3+} 有荧光淬灭作用,当 Tb^{3+} 的摩尔分数大于 0.5 时 P 值均大于 0,表明 Tb^{3+} 对 Eu^{3+} 有较强的敏化作用。

参 考 文 献

- 1 Tanner P A, Yan B, Zhang H J. *J Mat Sci*[J], 2000, 35(17): 4 325
- 2 WANG Dong-Mei(王冬梅), LIN Quan(林权), LI Huan-Rong(李焕荣), CHU Zhen-Xing(褚振兴), FU Lian-She(符连社), YANG Bai(杨柏). *Chinese J Luminescence*(发光学报)[J], 2000, 21(3): 261
- 3 LI Jian-Yu(李建宇). *Modern Chem Ind*(现代化工)[J], 2001, 21(4): 13
- 4 ZHAO Yong-Liang(赵永亮), AN Xiao-Ping(安晓萍), ZHAO Feng-Ying(赵凤英), YAN Lai(燕来), BAO Jin-Rong(宝金荣). *Chinese J Luminescence*(发光学报)[J], 2004, 25(5): 551
- 5 Petrochenkova N V, Petukhova M V, Mirochnik A G, Karasev V E. *Russian J Coordination Chem*[J], 2001, 21(9): 676
- 6 Zhao L M, Yan B, Wang Q M. *Monatshefte für Chemie/Chem Monthly*[J], 2005, 136(9): 1 545
- 7 XIE You-Chang(谢有畅), SHAO Mei-Cheng(邵美成). *Strutural Chemistry*(结构化学)[M]. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1991
- 8 CHEN Yi-Wen(陈贻文), LI Qing-Hong(李庆宏), HUANG Wen-Liang(黄文亮). *Organic Instrumental Analysis*(有机仪器分析)[M]. Chengsha(长沙): Hunan University Press(湖南大学出版社), 1996
- 9 TANG Jie-Yuan(唐洁渊), ZHANG Wen-Gong(章文贡). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报)[J], 2002, (4): 479

Interaction of Fluorescence Property of Complexes of Rare Earth(Eu-Tb)

CHEN Zhong-Qing^{a,b}, GUO Dong-Cai^{a*}, XIA Liang-Shu^b

(^aSchool of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082;

^bSchool of Chemistry and Chemical Engineering, Nanhua University, Hengyang)

Abstract A series of polymer complexes of Eu-Tb with α -thenoyltrifluoroacetone(HTTA) and 5-sulfoalicylic acid(SSAH₂) as micro molecule ligand and copolymer of acrylic acid and methylmethacrylate as polymer ligand was synthesized. The complexes were characterized by means of elemental analysis, ultraviolet and infrared spectroscopies. Their fluorescence properties and the mutual effect on the fluorescence properties of europium and terbium were investigated via the fluorescence spectroscopy. The fluorescent emission peak location and the relationships between the fluorescent emission intensity and composition were also discussed. The results show that the fluorescent intensity has a sensitize or quench effect between Eu^{3+} and Tb^{3+} in the rare-earth(Eu, Tb) polynuclear polymer fluorescence complexes. Eu^{3+} ions shows a strong luminescence quenching effect on Tb^{3+} ions, and this effect is the strongest when the $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})$ is 1:1. When Tb^{3+} ion concentration is low ($n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})$ is greater than 1:1), Tb^{3+} ions exhibit a luminescence quenching effect on Eu^{3+} ions; when Tb^{3+} ion concentration is high($n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})$ is less than 1:1), Tb^{3+} ions display a very strong sensitization effect on Eu^{3+} ions.

Keywords rare earth, polymer, complex, synthesis, fluorescence property