



自然科学基金项目进展专栏

评述

稀土材料专刊

化学键组装稀土/无机/有机聚合物杂化光功能材料的最新研究进展

闫冰*, 乔晓菲, 盛凯, 王小龙, 郭敏, 邵燕飞

同济大学化学系, 上海 200092

*通讯作者, E-mail: byan@tongji.edu.cn

收稿日期: 2012-04-06; 接受日期: 2012-04-25; 网络版发表日期: 2012-07-13

doi: 10.1360/032012-209

摘要 本文针对近五年来光功能稀土/无机/有机聚合物杂化材料的最新进展进行了评述, 其重点着眼于高分子化合物作为构筑基元的发光稀土杂化材料体系的化学键组装. 内容主要涉及稀土有机高分子杂化材料、配位键构筑的稀土/无机/有机高分子杂化材料、共价键构筑的稀土/无机/有机高分子杂化材料、自由基聚合构筑的稀土/无机/有机高分子杂化材料几个重要方面. 主要结合我们自己的近期研究工作, 通过系统总结来展现该领域的研究现状并提出未来展望.

关键词稀土
杂化材料
聚合物构筑基元
化学键组装
光物理

1 引言

化学作为制造物质的科学, 与材料科学的发展相互促进并进一步拓展应用到其他交叉学科中, 显示出巨大的生命力. 目前化学合成这一本质特征主要体现于两个重要方面: 其一是化学学科的永恒主题, 合成、制备各种组成、结构、聚集态微结构和物理化学性质的化合物并进一步获得具有特定光、电、磁、催化、生物性质的功能材料, 为新材料科学注入活力并推动相关学科的发展; 本身也为化学学科自身的发展提供了新的生长点. 其二是在化学合成与制备的现有基础上, 将单一性能的化合物及材料通过进一步组装、复合、杂化、集成获得多组分多功能的杂化复合材料, 充分发挥各组分基元的性质, 并可望实现功能集成和优化以满足实际特殊需要, 体现了化学合成的出色艺术. 对于基础和应用研究均具有重要意义.

有机-无机杂化材料构成无机化学与材料科学领域中一个重要且不断发展的分支和热点方向. 它将

不同的组元在纳米尺度或分子水平上进行组装和复合, 兼具有机材料和无机材料的优点, 实现二者的“刚柔相济”^[1]. 近 10 年来, 以化学键合为特征的分子基杂化材料逐渐成为杂化材料研究的主流, 至今仍方兴未艾^[2, 3]. 其中光功能稀土杂化材料是目前杂化材料中的重要一类, 相关研究十分活跃^[4]. 将各种稀土配合物分子发光物种通过有机合成与修饰通过化学键合引入无机及有机聚合物基质中制备各种典型的稀土杂化发光材料. 国际上该领域的主要代表性工作是葡萄牙的 Carlos 研究组^[5, 6], 其研究特色是着重研究杂化材料的发光、能量传递问题, 从光物理性质上讨论得比较细致. 国内的中国科学院长春应用化学研究所张洪杰组率先开展了对氮杂环配体(联吡啶和邻菲罗啉)的衍生物通过内酯基硅烷偶联剂进行修饰改性, 制备了部分系列的稀土杂化分子发光材料和薄膜, 在此基础上进一步组装了介孔材料, 特别是对部分体系的红外区发光进行了系统的讨论^[7-10]. 河北工业大学李焕荣组则主要针对微孔沸石的稀土杂化材料的组装进行了出色的研究^[11, 12]. 中国科学院

长春光学机械与物理研究所李斌组对于稀土及贵金属杂化材料的光学氧传感有系统深入的研究^[13, 14]. 我们的工作立足于有机合成与分子修饰, 通过对稀土离子的各种典型光敏化配体分子(芳香羧酸、 β -二酮、磺酸基衍生物、巯基衍生物、大环化合物等)进行改性获得所谓“功能分子桥”, 以其作为化学连接体来构筑化学键合稀土杂化分子发光材料及功能化纳米孔材料^[15-18]. 在此基础上进一步通过配位、共价及自由基聚合三种方式将高分子聚合物引入上述杂化材料体系中, 获得一系列稀土/无机/有机高分子杂化发光材料, 并实现了化学键与高分子模板效应的协同控制组装. 通过这些研究, 丰富了稀土杂化分子发光材料的相关研究领域.

本文主要立足于以高分子聚合物作为主要构筑基元通过化学键组装的多元稀土/无机/有机聚合物杂化材料体系, 对于物理掺杂型杂化材料不在此赘述. 并重点介绍近年来我们课题组在此领域的研究工作.

2 稀土有机高分子杂化材料-稀土高分子配合物

化学键合的稀土有机高分子杂化材料的本质是基于高分子的链节具有可与稀土离子配位的功能基团. 具体的制备方法可以从单体出发同稀土离子配位并进一步通过聚合反应获得杂化材料. 也可以直

接通过聚合物与稀土离子配合. 采取哪种方式制备很大程度上取决于聚合物及其单体哪个更容易获得, 以及聚合物的性质(比如溶解性)等. 为满足光功能要求, 稀土物种通常不是简单的盐类, 而代之以具有优良光活性的稀土配合物. 因此整个杂化材料体系可以看作是稀土的多元配合物, 其配体可以看作分别是有机小分子和聚合物^[19].

我们曾根据稀土三元配合物原理, 分别以苯甲酸衍生物、4-乙烯吡啶作为配体, 合成了稀土铕配合物, 进一步引入引发剂使 4-乙烯吡啶发生加聚反应, 组装出稀土高分子杂化材料体系, 其中羧酸作为螯合配体, 吡啶基团提供氮作为端基配体. 其配位行为类似于稀土羧酸、氮杂环三元小分子配合物. 相对于纯稀土配合物而言, 该体系在通常的有机溶剂如丁酮或丙酮中溶解且可以制成薄膜, 具有优良的机械加工性和热稳定性. 其呈现强的红、绿光发射^[20, 21].

类似地, 我们制备了与稀土配合物相关的高分子水凝胶, 其为稀土、3-吡啶甲酸及聚异丙基丙烯酰胺的三元配合物. 考察了聚异丙基丙烯酰胺对发光活性分子的温敏效应的变化^[22]. 在研究含铕配合物相对荧光发射强度随自变量温度变化的相关性时, 结果显示呈很好的线性回归($R^2 = 0.9924$), 含铕材料也符合线性趋势($R^2 = 0.9799$). 观察不同释放时间间隔(0.5, 30, 60, 200, 500, 800, 1200 和 2400 分钟)稀土杂化水凝胶的发光强度变化, 发现在最初的较短时间段里, 小分子释放得很快, 这可能是由于吸附在凝胶表

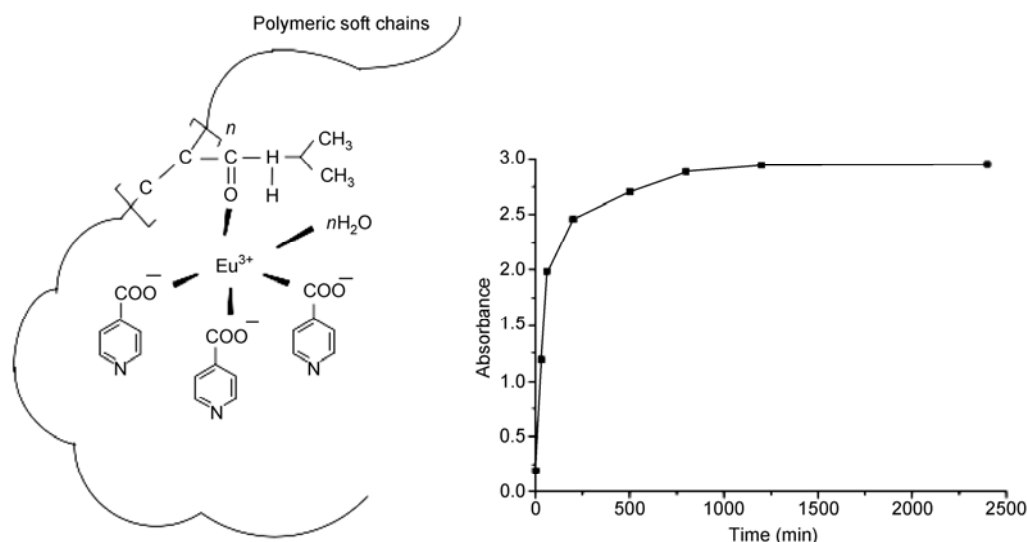


图1 含稀土配合物的聚异丙基丙烯酰胺凝胶体系的制备示意图(左)及铕配合物释放率与时间相关曲线(右)^[22]

面的二元配合物造成的. 到 500 分钟时, 绝大部分配合物已经基本上释放出来, 直到产生配合物与水分子往来平衡为止(图 1).

此外将苯二甲酸转化为苯二甲酰氯, 然后与乙二醇进行原位缩聚反应得到相应的缩聚物, 同时引入稀土离子, 制备出聚对苯二甲酸乙二酯高分子配合物杂化材料^[23]. 这种方法的特点是将聚合物的形成与稀土离子配位协同进行, 且聚合物缩聚单元的功能敏化基元与可缩聚基元协同选择实现. 该发光杂化体系不仅具有优良的发光性能, 且扫描电镜观察到材料整体形貌统一, 聚合物呈现交联网状结构, 类似于动物肌肉纤维形态, 功能组分分布均匀(图 2).

对于稀土离子通过配位键引入一些共聚物体系中制备稀土高分子杂化材料也有一些报道^[24~26]. 共聚反应和配合反应可以同时进行, 也可分步进行. 分步进行可以分为两种情况, 其一是先配合再共聚. 例如通过两步法制备含有 Eu 的共聚物杂化体系^[24]: 首先制备 Eu 单体分子(4-乙烯基苯甲酸)配合物, 然后再引发与甲基丙烯酸单体发生共聚反应制备稀土-共聚物杂化材料. 通过红外光谱、凝胶色谱与扫描电镜表征了结构. 实验结果证明杂化体系的发光强度与 Eu 离子的含量成线性关系. 在 Eu 含量 0~4.61 mol% 范围内, 没有观察到发光猝灭现象. 其二是先共聚再配

合稀土离子^[25]: 首先制备 2-丁烯二酸-单乙酯(BAME)和苯乙烯(St)单体, 进一步获得其共聚物, 然后通过羧酸根的二齿配体引入稀土离子配位. 结果发现其 $\text{COO}^-/\text{RE}^{3+}$ 配位程度密切依赖于反应溶液的 pH 值和共聚物中共聚单元(St 和 BAME)的摩尔比. 整个聚合物杂化材料由于共聚交联而具有高的热稳定性和耐溶剂性. 相应体系亦呈现强的稀土离子 RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Tb}$) 特征荧光且无猝灭现象. Su 等^[26]合成了一个带有可聚合基团的 1,10-邻菲罗啉衍生物单体(2-丙烯酰胺-1,10-邻菲罗啉, AP)并进一步合成了其与甲基丙烯酸甲酯的共聚物, 同时引入稀土离子得到相应的稀土聚合物杂化材料(图 3). 该杂化材料具有高且稳定的发光强度, 且比掺杂体系具有更强的发光及分散均匀性. 这一点对于光学应用是非常重要的.

借助于有机合成和分子修饰的手段可以设计各种反应活性聚合物并进一步制备稀土有机聚合物杂化发光材料. Binnemans 等^[27]将稀土(III) (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb) β -二酮配合物固定于 1,10-邻菲罗啉(phen)-功能化的 Merrifield 树脂(交联的氯甲基化的聚苯乙烯). 一水合三配位稀土噻吩三氟甲基乙酰丙酮稀土配合物与 phen 键合的树脂配位, 配位水分子被排除于稀土离子的配位圈. 整个杂化体系在可见区和近红外区发射特征稀土离子的光. 我们也尝

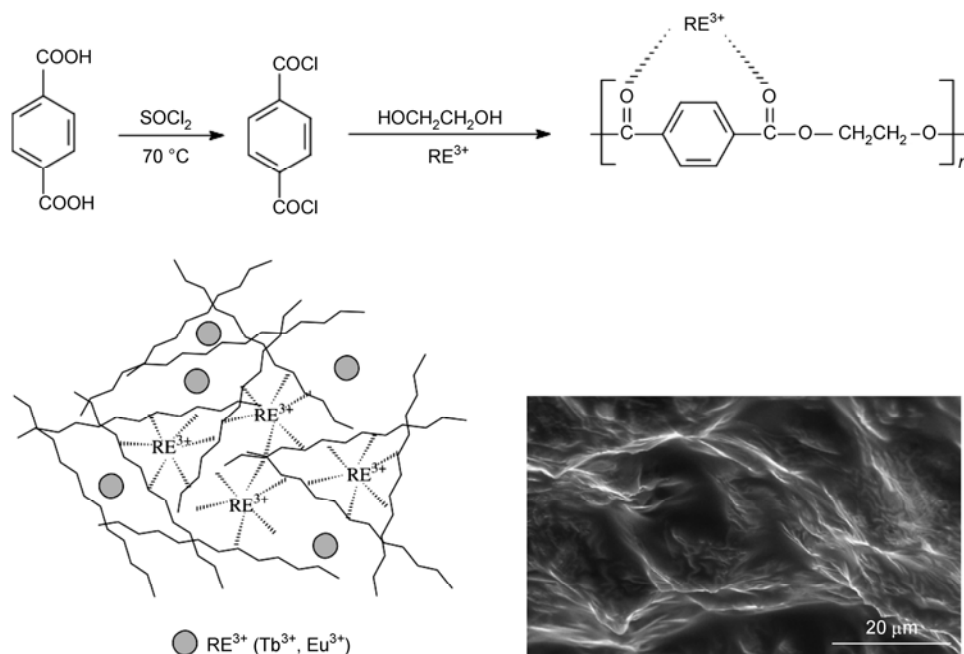


图 2 聚对苯二甲酸乙二酯-稀土体系的合成与结构示意图及其扫描电镜照片^[23]

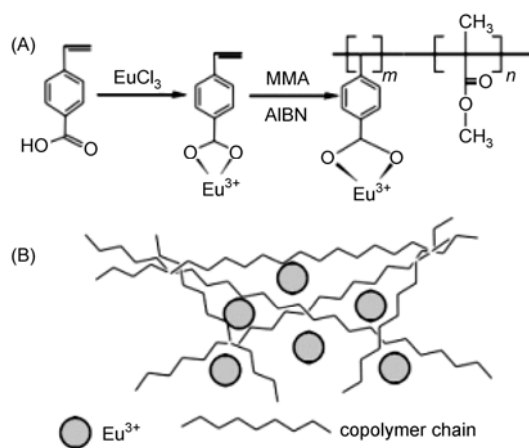


图3 稀土-2-丙烯酰胺-1,10-邻菲罗啉-甲基丙烯酸甲酯共聚物杂化材料的合成示意图^[26]

试通过光功能有机分子与某些聚合物单体进行修饰获得多功能聚合物前体与稀土离子配位同时聚合构筑相应杂化体系^[28, 29]。我们通过4,4'-联苯二酐(BPDA)分别于丙烯酰胺(AM)和二乙二醇(DG)反应得到了两种新的化学连接体(BPDA-PAM, BPDA-DG)。进一步通过配位键组装出两大类多组分稀土(Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+})聚合物杂化体系。详细讨论了杂化体系的光物理性质^[28]。在此基础上,通过AM对二乙基三胺五乙酸的衍生物(二乙烯三胺五乙酸酐 DTPAA)的修饰得到其衍生物(DTPA-AM),通过配位和加聚反应组装了双功能(Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Gd^{3+})聚合物杂化材料。其中 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 杂化体系发出特征红、绿光,而 Gd^{3+} 体系具有MRI(磁共振成像)造影剂性质^[29]。

3 配位键组装的稀土/无机/有机聚合物光功能杂化材料体系

稀土/无机/有机高分子杂化材料中稀土离子肯定是通过配位键引入的。这里所谓的配位键组装实际上是严格特指无机聚合物基元(主要是有机改性聚硅氧烷)与有机聚合物基元均各自作为配体与稀土离子配位,而无机聚合物与有机聚合物之间无化学作用。因组装方法简单所以成为目前稀土/无机/有机高分子杂化材料中最为广泛和普遍的一类^[30-41]。所利用的有机聚合物或其单体主要有甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、4-乙烯基吡啶、丙烯酰胺等。利用过氧化苯甲酰(BPO)作为引发剂,通过自由基加聚反应,成功制

备了低分子量的单聚物和共聚物(图4)。

而无机聚合物则主要以有机改性硅氧烷作为前体通过水解缩聚的溶胶凝胶过程获得。依据有机改性硅氧烷种类获得的功能化有机修饰路线与稀土典型配体物种的不同可以获得各种前体并进一步组装成杂化材料。鉴于大多数有机聚合物基元没有明显的光吸收性能,因此无机聚合物通常充当主要的能量给体敏化稀土离子的发光。采用各种稀土离子的典型光活性配体(如芳香羧酸衍生物、 β -二酮、亚砷、氮杂环、杯芳烃等大环化合物)功能化硅氧烷前体。制备了发光性能良好的三元稀土杂化发光体系^[30-43]。例如基于亲电加成反应采用内酯基硅烷等偶联剂分子对羟基、巯基等芳香羧酸衍生物进行修饰,得到芳香羧酸改性的硅氧烷作为无机聚合物前体。通过系统研究可以发现两个主要特征:一个是通常三元体系的发光行为优越于二元体系,表明有机高分子作为结构基元的引入有益于稀土离子的发光。作为基本的结构基元,有机高分子碳链的存在对于构筑一个均一稳定的微结构及降低非辐射失活有其特殊意义。

另一个特征往往被忽略,就是这类多元稀土聚合物杂化体系呈现出规则有序的微结构。我们曾详细地观察了稀土-2-羟基烟酸改性聚硅氧烷(HNASi)-有机聚合物二元、三元杂化材料体系的微结构(图5),其呈现规则的长方体状、树枝状、针状、三维圆球以

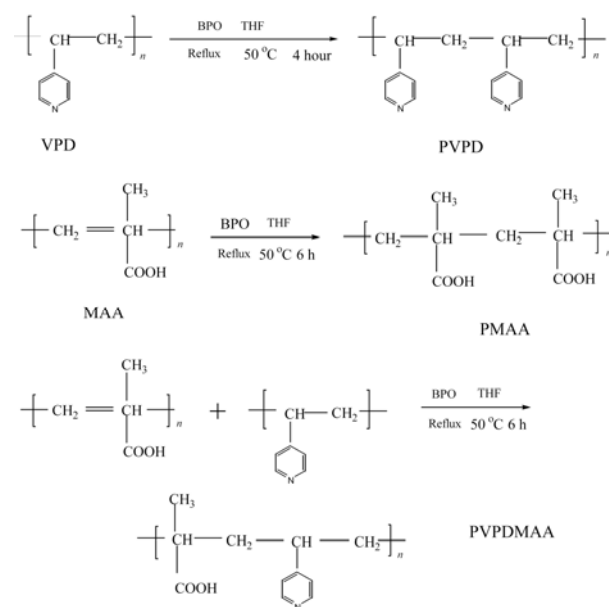


图4 构筑稀土杂化体系的常用有机聚合物基元及其单体

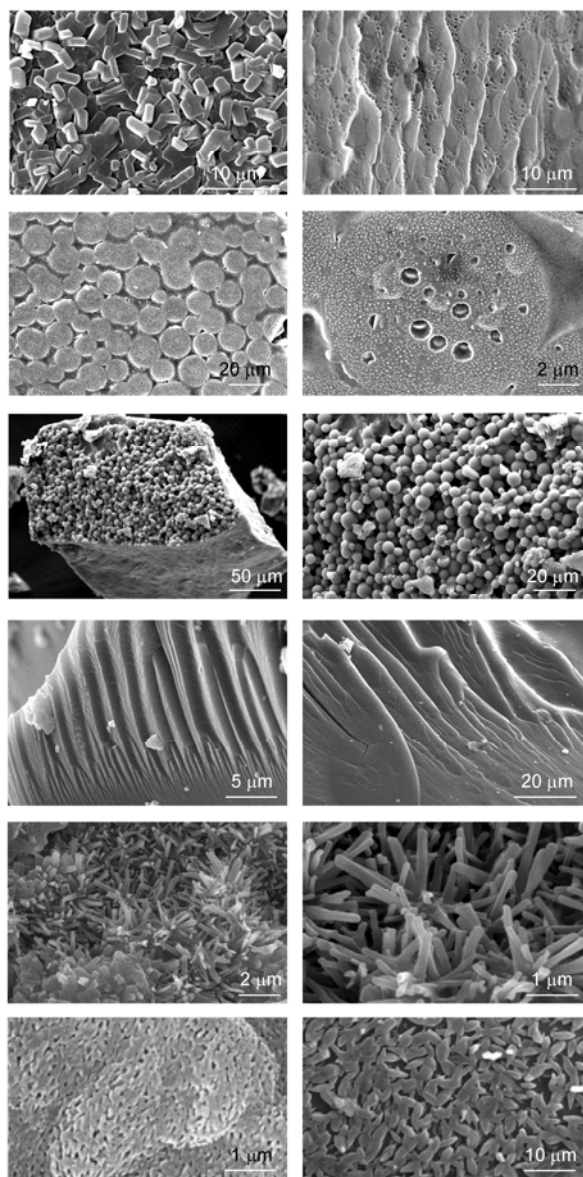


图5 不同稀土/无机/有机聚合物杂化材料的扫描电镜照片

及平面圆盘状的微观形貌, 具有较好的荧光性能和热稳定性^[30]. 通过对所制备的发光材料的结构和光致发光机理研究, 证明了引入聚合物的侧链上的配位基团不同, 对最终材料的荧光性能的改善程度不同, 带有羰基或者羧基的聚合物的改善程度要大于仅带有氮原子的聚合物. 聚合物空间构型的不同, 对最终材料的微观形貌的影响程度不同, 较大空间体积构型的聚合物影响程度较大. 以及利用同种单体合成的单聚物和共聚物, 对最终材料的荧光性能和

微观形貌的改善程度都有所不同. 类似的研究也呈现相应特征^[35, 36, 38].

通过亚甲基修饰的 β -二酮或亚砷改性硅氧烷作为桥构筑的无机聚合物作为基元构筑的稀土/无机/有机聚合物杂化体系则没有体现出如上面的丰富微结构, 主要的原因是由于其单一的整合配位形式远不如羧酸基团的配位方式丰富^[31-34, 37, 40](图6).

有意思的是大环化合物修饰后所构筑的稀土/无机硅/有机聚合物杂化材料呈现特殊的形貌(图7). 通过对杯[4]芳烃衍生物的羟基进行修饰得到功能分子桥构筑硅基聚合物, 同时引入有机聚合物基元. 二元杂化材料表面均匀分布着直径大约3 μm 的薄层突起, 含有聚合物甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的三元杂化材料的表面形成了规则的大脑皮层状的褶皱结构. 我们推断, 聚合物 PMMA 除了在水平方向上存在长碳链以外, 在垂直方向上仅有一个脂基和稀土离子配位, 所以配位时存在较小的空间位阻, 对稀土离子配位环境有一定的影响. 材料可以向周围空间各个方向生长, 形成了向四面八方延伸的褶皱层^[39].

进一步将稀土离子、介孔基质以及聚合物以强作用力构筑于同一基元中. 所有材料都保持了规则有序的微孔^[42]及介孔^[43-45]结构以及优异的发光性能. 研究表明, 含有聚合物的三元稀土介孔杂化发光材料的发光性能较二元稀土介孔杂化材料而言, 有一定的改善, 表明聚合物的引入有助于优化整个杂化体系的发光性能(图8为例)^[43-45].

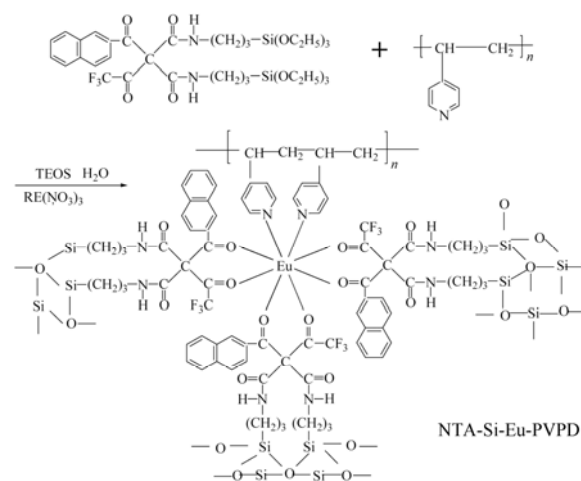


图6 Eu-萘甲酰三氟乙酰丙酮硅-聚乙烯基吡啶杂化体系

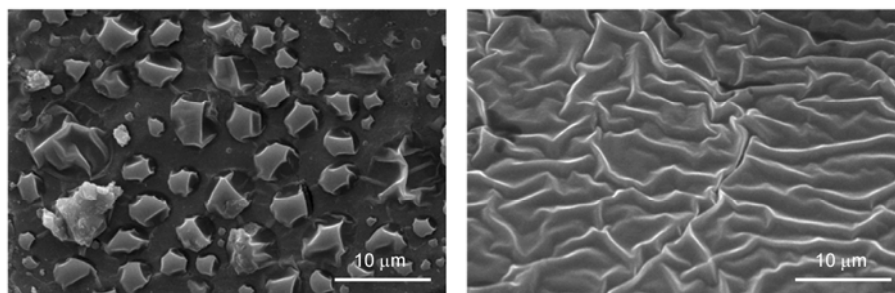


图 7 Tb-溴代杯[4]芳烃该性聚硅氧烷-甲基丙烯酸甲酯杂化体系的二元三元材料的扫描电镜图

4 共价键组装的稀土/无机/有机聚合物光功能杂化材料体系

所谓共价键组装主要是指有机聚合物基元与无机聚合物基元通过彼此功能化最终以化学键连接在一起. 因此有机聚合物基元并不直接与稀土离子配位而是以无机聚合物基元作为桥共价键相连形成一个整体通过无机聚合物基元的功能团与稀土离子配位^[46-58].

例如通过硅烷偶联剂 3-乙基硅基-丙基-异腈酸酯(TEPIC)和(3-氯丙基)三甲氧基硅烷(CPMS)分别对 5-羟基间苯二甲酸(HIPA)和丙烯酰胺进行修饰得到有机改性硅氧烷 HIPASi 和聚合物改性硅氧烷 PAMSi. 通过共水解缩聚反应以 Si-O 共价键将 PAM 单元与 HIPA 单元连接在一起, 同时引入稀土离子配位, 构筑出共价键连接的稀土杂化体系.

研究发现其微结构随着有机聚合物基元 PAM 的增加, 整个杂化体系的微结构趋于规则且尺度减小, 相应形状也从树干状趋近于纳米球状(图 9). PAMSi 一方面通过 PAM 链发挥取向作用, 同时通过 Si-O 键发生共聚, 两种作用协同对材料微粒的形成与生长产生影响^[50]. 这种有机聚合物链对微结构的调控现象非常少见, 值得重视.

再比如, 选择了 β -二酮配体以及乙二醇、一缩乙二醇和聚乙二醇, 利用 TEPIC 对有机小配体和聚合物分子进行亲电加成反应, 制备了桥分子以及不同链长的聚合物前驱体, 通过配位反应形成配合物, 并进一步通过有机硅基团的水解缩聚反应, 将不同链长的聚合物前驱体引入, 制备了发光性能良好的含有稀土铈(发红光)、稀土铽(发绿光)的二元和三元杂化体系, 均表现出规则的微观形貌、良好的光热稳定性(图

10). 通过对所制备的二元和三元发光材料的光致发光机理研究, 证明了对于 β -二酮类杂化材料, 无论是否有终端配体邻菲罗啉的存在, 聚合物的引入均可以改善二元杂化材料的荧光性能, 而且含聚合物的三元杂化材料表现出与二元材料相似的热稳定性. 通过对所制备的发光材料的微观形貌形成机理研究, 证明通过水解缩聚方式引入的聚合物对最终材料微观形貌的影响程度要大于通过配位方式引入的聚合物. 含有不同链长聚合物前驱体的杂化材料体系, 铈和铽杂化材料均表现出规则的微观形貌和良好的发光性能, 但两类材料的发光性能并没有随着有机碳链的增长表现出统一的规律性^[51].

5 自由基共聚组装的稀土/无机/有机聚合物光功能杂化材料体系

此类杂化体系主要针对于无机聚合物基元与有机聚合物基元之间通过共聚形成无机有机共聚物. 其对无机聚合物前体的要求是有可聚合不饱和基团, 所以种类并不多^[59, 60].

我们选择了单体 4-乙烯基苯硼酸, 利用 TEPIC 对其进行改性. 继而又选取单体 N-乙烯基苯邻二甲酰亚胺和反式-苯乙烯基乙酸, 通过自由基加聚合成了一系列桥分子. 进一步通过配位和水解缩聚反应制备了发光性能良好的含有稀土铈(发红光)、稀土铽(发绿光)的杂化发光体系, 均表现出规则的树枝状、圆球状和鸟巢状的微观形貌, 以及较好的荧光性能和热稳定性^[59]. 通过原料的选择, 简化了杂化材料的合成步骤, 选择了反式-苯乙烯基乙酸和乙烯基三甲氧基硅烷两种带有不饱和键的有机试剂, 不再需要通过羟基改性反应制备桥分子, 仅通过简单的自由

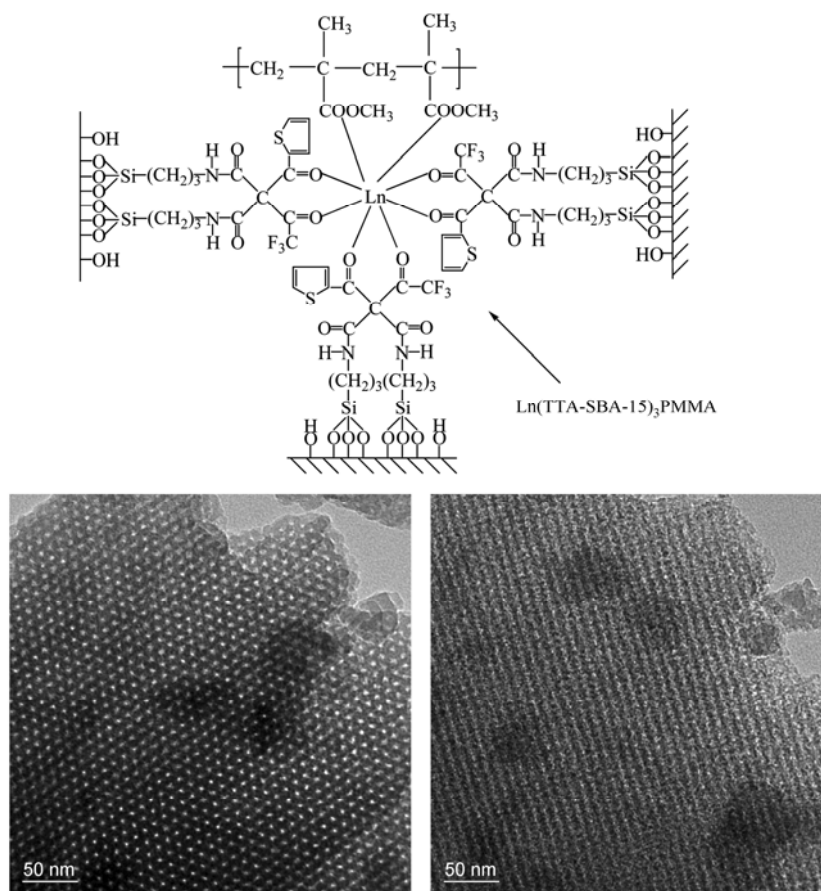


图8 稀土-噻吩甲酰基三氟乙酰丙酮该性介孔硅-甲基丙烯酸甲酯杂化体系的合成示意图与高分辨透射电镜图

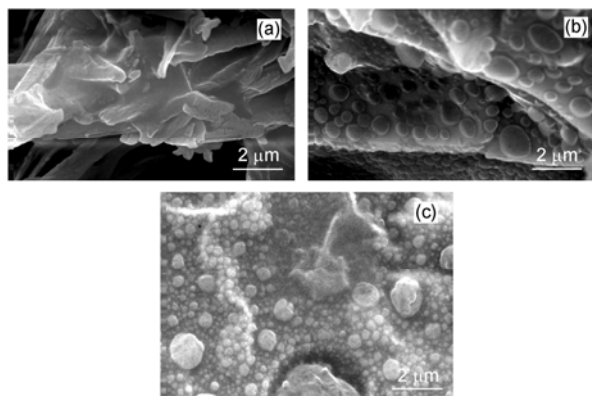


图9 不同比例的5-羟基间苯二甲酸改性聚硅氧烷与聚丙烯酰胺构筑基元的扫描电镜照片: RE-2HIPA-Si (a), RE-2HIPA-Si-1PAM (b), RE-1HIPA-Si-1PAM (c)

基加成反应和水解缩聚反应直接制备杂化材料, 使长碳链、配合物、硅氧网络同样利用共价键和配位键

结合在同一个基元中. 通过对所制备的杂化材料的光致发光机理研究, 发现基于 4-乙烯基苯硼酸杂化材料比基于反式-苯乙烯基乙酸材料的发光性能差, 原因推断为, 羧基基团配位的稳定性强, 降低了水分子羟基振动的发光猝灭效应. 以及简单的制备工艺保证了材料的纯度, 减少了杂质的引入.

6 结论与展望

基于有机高分子的优良特性, 将长碳链聚合物、稀土配合物和硅氧网络三者以共价键和配位键同时构筑于一个基元中, 发现不同构筑基元(稀土离子、无机硅聚合物的前体-有机改性硅氧烷、有机高分子及其单体组成)均会对最终材料的微观形貌、热稳定性, 特别是光性能有重要影响. 其中有机高分子链通过自身的模板效应可以与化学键产生协同作用. 这类材料在激光材料、光致变色材料、二阶非线性光学响应

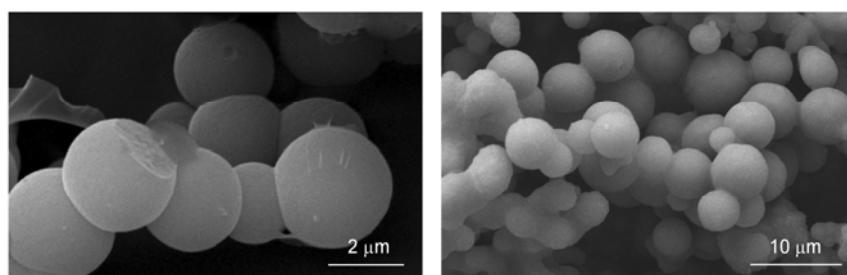


图 10 稀土-噻吩甲酰基三氟乙酰丙酮改性硅氧烷-聚乙二醇二元(左)和三元(右)杂化材料的扫描电镜图

材料、电致发光发射层和液晶等诸多方面具有潜在的应用价值。这类材料还有很多方面需要更深入的进行研究。其一, 由于无机/有机/高分子杂化材料不易溶于一般的有机溶剂, 对前驱体以及杂化材料的进一步纯化和表征带来了一定的难度; 其二, 由于最终

材料是无定形结构, 因此精确的内部结构的表征手段到目前为止仍是一个难点, 今后需在大量的实验基础上, 通过新的设计思路以及制备工艺的改进给予解决。此外深入研究其在发光器件及光物理传感领域的应用将会有重要意义。

致谢 感谢国家自然科学基金(20301013、20671072、20971100), 教育部新世纪人才支持计划项目(NCET-08-0398)和同济大学科技发展基金项目的资助。感谢研究生王前明、赵利民、李亚娟、郭磊等同学的研究工作。

参考文献

- Gomez-Romez P, Sanchez C. *Functional Hybrid Materials*. WILEY-CCH Verlag GmbH & Co. 2004, 151–155
- Ulrich S. Organically modified transition metal alkoxides: Chemical problems and structural issues on the way to materials syntheses. *Acc Chem Res*, 2007, 40(9): 730–737
- Hartmann S, Brandhuber D, Huesing N. Glycol-modified silanes: Novel possibilities for the synthesis of hierarchically organized (hybrid) porous materials. *Acc Chem Res*, 2007, 40(9): 885–894
- Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem Rev*, 2009, 109(9): 4283–4374
- Carlos LD, Ferreira RAS, Bermudez VD, Ribeiro SJL. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: A bet on the future. *Adv Mater*, 2009, 21(5): 509–534
- Carlos LD, Ferreira RAS, Bermudez VD, Julian-Lopez B, Escribano P. Progress on lanthanide-based organic-inorganic hybrid phosphors. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(2): 536–549
- Li HR, Liu FY, Zhang HJ, Fu LS, Meng QG, Peng CY, Lin J. Preparation and luminescence properties of in situ formed lanthanide complexes covalently grafted to a silica network. *New J Chem*, 2004, 28(9): 1137–1141
- Sun LN, Zhang HJ, Fu LS, Liu FY, Meng QG, Peng CY, Yu JB. A new sol-gel material doped with an erbium complex and its potential optical-amplification application. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1041–1048
- Feng J, Zhou L, Song SY, Li ZF, Fan WQ, Sun LN, Yu YN, Zhang HJ. A study on the near-infrared luminescent properties of xerogel materials doped with dysprosium complexes. *Dalton Trans*, 2009, 38(33): 6593–6598
- Sun LN, Dang S, Yu JB, Feng J, Shi LY, Zhang HJ. Near-Infrared Luminescence from visible-light-sensitized hybrid materials covalently linked with tris(8-hydroxyquinolate)-lanthanide [Er(III), Nd(III), and Yb(III)] derivatives. *J Phys Chem B*, 2010, 114(49): 16393–16397
- Li HR, Cheng WJ, Wang Y, Liu BY, Zhang WJ, Zhang HJ. Surface modification and functionalization of microporous hybrid material for luminescence sensing. *Chem Eur J*, 2010, 16(7): 2125–2130
- Wang Y, Li HR, Feng Y, Zhang HJ, Calzaferri G, Ren TZ. Orienting zeolite L microcrystals with a functional linker. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(8): 1434–1438
- Zuo QH, Li B, Zhang LM, Wang YH, Liu YH, Zhang J, Chen Y, Guo JF. Photophysical and oxygen-sensing properties of a novel Eu^{3+} complex incorporated in mesoporous MCM-41. *J Solid State Chem*, 2010, 183(7): 1715–1720
- Wang YH, Li B, Zhang LM, Zuo QH, Li P, Zhang J, Su ZM. High-performance oxygen sensors based on Eu(III) complex/polystyrene composite nanofibrous membranes prepared by electrospinning. *ChemPhysChem*, 2011, 12(2): 349–355

- 15 Wang QM, Yan B. Novel luminescent terbium molecular-based hybrids with modified meta-aminobenzoic acid covalently bonded with silica. *J Mater Chem*, 2004, 14(15): 2450–2454
- 16 Yan B, Lu HF. Lanthanide-centered covalently bonded hybrids through sulfide linkage: molecular assembly, physical characterization, and photoluminescence. *Inorg Chem*, 2008, 47(13): 5601–5611
- 17 Li Y, Yan B, Yang H. Construction, characterization, and photoluminescence of mesoporous hybrids containing europium (III) complexes covalently bonded to SBA-15 directly functionalized by modified beta-diketone. *J Phys Chem C*, 2008, 112(10): 3959–3968
- 18 Li YJ, Yan B, Li Y. Lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) centered mesoporous hybrids with 1,3-diphenyl-1,3-propanepione covalently linking SBA-15 (SBA-16) and poly(methylacrylic acid). *Chem Asi J*, 2010, 5(7): 1642–1651
- 19 Shunmugam R, Tew GN. Polymers that contain ligated metals in their side chain: Building a foundation for functional materials in opto-electronic applications with an emphasis on lanthanide ions. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29(16): 1355–1362
- 20 Wang QM, Yan B. Assembly of luminescent hybrids from co-polymers bearing functional 4-vinyl pyridine and europium aromatic carboxylate. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2006, 177(1): 1–5
- 21 Yan B, Wang QM. Molecular fabrication and photoluminescence of novel terbium co-polymer using 4-vinyl pyridine as the efficient second ligand. *Opt Mater*, 2007, 30(4): 617–621
- 22 Liu Y, Wang QM, Xiang YQ, Yan B. Luminescent behavior of two novel thermo-sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels incorporated with rare earth complexes. *J Fluor*, 2006, 16(5): 723–726
- 23 Zhao LM, Yan B. Novel polymer-inorganic hybrid materials fabricated with *in situ* composition and luminescent properties. *J Non-cryst Solids*, 2007, 353(52-54): 4654–4659
- 24 Huang ZQ, Zhang HH, Guo JX, Wang JL, Chen YQ. Facile fabrication of novel Eu-containing copolymer and luminescent properties. *Polym Eng Sci*, 2009, 49(7): 1273–1278
- 25 Hou LP, Su YB, Yang Y, Gao YP. Synthesis, characterization, and fluorescence properties of lanthanide complexes with the copolymers of 2-butenedioic acid (*z*)-mono-ethyl ester and styrene. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123(1): 472–478
- 26 Liu XY, Hu YL, Wang BY, Su ZX. Synthesis and fluorescent properties of europium-polymer complexes containing 1,10-phenanthroline. *Synth Met*, 2009, 159(15-16): 1557–1562
- 27 Lenaerts P, Driesen K, Van Deun R, Binnemans K. Covalent coupling of luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)lanthanide (III) complexes on a Merrifield resin. *Chem Mater*, 2005, 17(8): 2148–2154
- 28 Yan B, Guo M, Li QP. Two series of multi-component rare earth (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) polymeric hybrids: chemically bonded assembly and photophysical properties. *Photochem Photobiol*, 2012, 88(2): 242–249
- 29 Yan B, Sheng C, Guo L. Lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+}) hybrid system with functionalized diethylenetriamine pentaacetic acid ligand: Coordination bonding assembly, luminescence and MRI contrast agent property. *Inorg Chem Commun*, 2012, 18(1): 43–46
- 30 Yan B, Qiao XF. Rare earth/inorganic/organic polymeric hybrid materials: Molecular assembly, regular microstructure and photoluminescence. *J Phys Chem B*, 2007, 111(43): 12362–12374
- 31 Qiao XF, Yan B. Molecular construction and photophysics of luminescent covalently bonded hybrids by grafting the lanthanide ions into the silicon-oxygen networks and carbon chains. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2008, 199(2-3): 188–196
- 32 Qiao XF, Yan B. Assembly, characterization, and photoluminescence of hybrids containing europium (III) complexes covalently bonded to inorganic Si–O networks/organic polymers by modified beta-diketone. *J Phys Chem B*, 2008, 112(47): 14742–14750
- 33 Qiao XF, Yan B. Hybrid materials of lanthanide centers/functionalized 2-thenoyltrifluoroacetone/silicon-oxygen network/polymeric chain: coordination bonded assembly, physical characterization, and photoluminescence. *Inorg Chem*, 2009, 48(11): 4714–4723
- 34 Qiao XF, Yan B. Luminescent polymeric hybrids functionalized by beta-diketone with silicon-oxygen networks and carbon chains: assembly and characterization. *Eur Polym J*, 2009, 45(7): 2002–2010
- 35 Sheng K, Yan B. Coordination bonding assembly and photophysical properties of europium organic/inorganic/polymeric hybrid materials. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2009, 206(2-3): 140–147
- 36 Qiao XF, Yan B. Binary and ternary lanthanide centered hybrid polymeric materials: coordination bonding construction, characterization, microstructure and photoluminescence. *Dalton Trans*, 2009, 38(40): 8509–8518
- 37 Guo L, Yan B, Li Y. Photoactive ternary rare earth complex hybrids with sulfoxide functionalized silica and PMMA (or Phen). *Photochem Photobiol*, 2010, 86(4): 813–820
- 38 Sheng K, Yan B, Lu HF, Guo L. Ternary rare earth inorganic/organic hybrids with a mercapto-functionalized Si–O Linkage and a polymer chain: coordination bonding assembly and luminescence. *Eur J Inorg Chem*, 2010, (24): 3498–3505
- 39 Qiao XF, Zhang HY, Yan B. Photoactive binary and ternary lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+}) hybrids with p-tert-butylcalix[4]arene derived

- Si-O linkages and polymers. *Dalton Trans*, 2010, 39(38): 8882–8892
- 40 Guo L, Yan B, Sheng K, Wang XL. Coordination bonding construction, characterization and photoluminescence of ternary lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) hybrids with phenylphenacyl-sulfoxide modified bridge and polymer units. *Dalton Trans*, 2011, 40(3): 632–638
- 41 Wang XL, Yan B, Liu JL. Photophysical properties of ternary rare earth (Sm^{3+} , Eu^{3+}) centered hybrid systems with N-heterocyclic modified Si-O bridge and terminal ligands. *Photochem Photobiol Sci*, 2011, 10(4): 580–586
- 42 Li HR, Ding YX, Cao PP, Liu HH, Zheng YX. Preparation and luminescence of transparent zeolite L-polymer hybrid materials. *J Mater Chem*, 2012, 22(9): 4056–4059
- 43 Li YJ, Yan B. Lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+})/beta-diketone modified mesoporous SBA-15/organic polymer hybrids: Chemically bonded construction, physical characterization, and photophysical properties. *Inorg Chem*, 2009, 48(17): 8276–8285
- 44 Li YJ, Yan B. Photoactive europium(III) centered mesoporous hybrids with 2-thenoyltrifluoroacetone functionalized SBA-16 and organic polymers. *Dalton Trans*, 2010, 39(10): 2554–2562
- 45 Li YJ, Yan B, Li Y. Lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) centered mesoporous hybrids with 1,3-diphenyl-1,3-propanedione covalently linking SBA-15 (SBA-16) and poly(methylacrylic acid). *Chem Asia J*, 2010, 5(7): 1642–1651
- 46 Yan B, Wang QM. Covalently bonded assembly and photoluminescent properties of rare earth/silica/poly(methyl methacrylate-co-maleic anhydride) hybrid materials. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2008, 197(2-3): 213–219
- 47 Sheng K, Yan B, Qiao XF, Guo L. Rare earth (Eu/Tb)/phthalic acid functionalized inorganic Si-O/organic polymeric hybrids: Chemically bonded fabrication and photophysical property. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2010, 210(1): 36–43
- 48 Yan B, Zhao LM, Liu JL. Molecular assembly and photophysical properties of covalently bonded rare earth polymeric hybrid materials phen-RE-MSMA (MS). *J Photochem Photobiol A Chem*, 2008, 199(1): 50–56
- 49 Qiao XF, Yan B. Chemically bonded assembly and photophysical properties of luminescent hybrid polymeric materials embedded into silicon-oxygen network and carbon unit. *J Organomet Chem*, 2009, 694(20): 3232–3241
- 50 Yan B, Zhao LM, Qiao XF, Wang XL, Zhao Y. Sol-gel preparation, microstructure and luminescence of rare earth/silica/polyacrylamide hybrids through double functionalized covalent Si-O linkage. *RSC Adv*, 2011, 1(6): 1064–1071
- 51 Qiao XF, Yan B. Covalently bonded assembly of lanthanide/silicon-oxygen network/polyethylene glycol hybrid materials through functionalized 2-thenoyltrifluoroacetone linkage. *J Phys Chem B*, 2009, 113(35): 11865–11875
- 52 Wang XL, Yan B, Liu JL. Photoactive rare earth (Eu^{3+} , Tb^{3+}) hybrids with organically modified silica covalently bonded polymeric chain. *Coll Polym Sci*, 2010, 288(10-11): 1139–1150
- 53 Guo L, Yan B. Novel rare earth-polyvinyl pyridine complex functionalized hybrid silica microspheres: molecular assembly and photophysical property. *Photochem Photobiol*, 2010, 86(6): 1185–1190
- 54 Wang XL, Yan B. Ternary luminescent lanthanide-centered hybrids with organically modified titania and polymer units. *Coll Polym Sci*, 2011, 289(4): 423–431
- 55 Yan B, Wang XL, Liu JL. Photophysical properties of ternary organometallic hybrid system of lanthanide center linking organically modified silica and polymeric chain. *Photochem Photobiol*, 2011, 87(3): 602–610
- 56 Sheng K, Yan B, Qiao XL. Rare earth centered hybrid materials: Tb^{3+} covalently bonded with La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} through sulfonamide bridge and luminescence enhancement. *J Fluorescence*, 2011, 21(2): 653–662
- 57 Yan B, Guo M, Qiao XF. Luminescent lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) hybrids with 4-vinylbenzeneboronic acid functionalized Si-O bridge and beta-diketones. *Photochem Photobiol*, 2011, 87(4): 786–794
- 58 Yan B, Qian K, Wang XL. Photofunctional $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ hybrids with inorganic silica covalently linking polymer chain through their double functionalization. *Inorg Chim Acta*, 2011, 376(1): 302–309
- 59 Qiao XF, Yan B. Rare earth (Eu^{3+} , Tb^{3+}) centered polymeric hybrids: composite assembly of radical addition polymerization and condensation reaction, physical characterization and photoluminescence. *New J Chem*, 2011, 35(3): 568–575
- 60 Guo M, Yan B, Guo L, Qiao XF. Cooperative sol-gel assembly, characterization and photoluminescence of rare earth hybrids with novel covalent linkages and 1,10-phenanthroline. *Coll Surf A*, 2011, 380(1-3): 53–59

Recent progress in photoactive rare earth/inorganic/organic polymeric hybrid materials with covalently bonded assembly

YAN Bing^{*}, QIAO XiaoFei, SHENG Kai, WANG XiaoLong, GUO Min, SHAO YanFei

Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China

^{*}Corresponding author (email: byan@tongji.edu.cn)

Abstract: In this paper, the recent progress on the photoactive rare earth/inorganic/organic polymeric hybrid materials has been reviewed, whose emphasis is put on the chemical bonded assembly of luminescent rare earth hybrid systems with macromolecular compounds as building block. The contents involve rare earth polymeric hybrid materials, coordinated bonding assembled rare earth/inorganic/organic polymeric hybrid materials, covalently bonding assembled rare earth/inorganic/organic polymeric hybrid materials, and radical polymerized assembled rare earth/inorganic/organic polymeric hybrid materials. Here we mainly summarize the work of our group. Through the systematical summary, the research facts and future prospect are discussed.

Keywords: rare earth, hybrid material, polymer building block, chemically bonded assembly, photophysics