

·研究简报·

Eu(Ⅲ)-聚 *N*-乙烯基乙酰胺高分子配合物的合成及光谱性质研究*

蔡 彦¹ 陈明清¹ 吉红念¹ 黄晓华^{1,2**} 沈 健²

(¹江南大学化学与材料工程学院 无锡 214036)

(²南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097)

关键词 聚 *N*-乙烯基乙酰胺, 铕, 稀土高分子配合物

稀土离子与高分子配位基团直接成键而形成的稀土高分子配合物因其独特的荧光特性更受到各国科学工作者广为关注^[1-4]. 尤其含铕稀土高分子化合物兼具稀土离子高发光特性与高分子化合物易加工特点, 可望成为一种具有高荧光效率、对光热稳定、分散均匀等特殊功能的新材料^[5-6].

目前将稀土离子直接键合在高分子链上而获得键合型高分子主要有以下三种途径: 一是稀土离子与含配位基团的聚合物配位; 二是稀土离子同时与高分子链上的配位基和小分子配体作用形成高分子稀土配合物; 三是含小分子稀土配合物单体直接进行聚合等^[7]. 聚 *N*-乙烯基乙酰胺(PNVA)是一类新型聚酰胺类高分子, 具有无毒、生理相容性好的特性, 可望在生物医学领域得到广泛应用. 同时, 酰胺基在酸、碱条件下易水解形成胺基, 可以制得不能用单体直接聚合的聚乙烯胺, 可作为高分子电解质^[8-10]. 在本文中以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂合成了聚 *N*-乙烯基乙酰胺, 通过加入不同质量的 EuCl₃ 得到一系列不同质量比的 Eu(Ⅲ)-PNVA 高分子配合物, 通过紫外-可见光谱、荧光光谱等分析手段证明 Eu³⁺ 与羰基上氧原子配位, 并且发现该配合物吸收 275 ~ 280 nm 紫外光, 具有增强发射 613 ~ 657 nm 红色光的转光能力, 且荧光强度大于未配合前的 EuCl₃ 和 PNVA. 相对最大荧光强度分别增强 186% 与 190% (以 4 号样计 618 nm、657 nm).

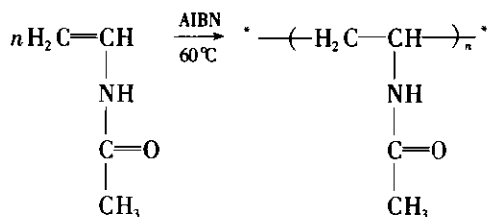
1 仪器与试剂

Eu₂O₃ (上海跃龙有色金属公司产, 纯度 > 99.99%); *N*-乙烯基乙酰胺 (由 Akashi 提供,

Kagoshima University, Japan); 分析纯偶氮二异丁腈(AIBN); 分析纯无水乙醚 (经蒸馏提纯); UV-1100 紫外可见分光光度计 (北京瑞利分析仪器公司); 岛津 RF5301PC 荧光光度计; Agilent 1100 series 凝胶色谱仪; Nicolet 50XB FTIR 光谱仪.

2 聚 *N*-乙烯基乙酰胺的合成

称取 10.0 g *N*-乙烯基乙酰胺单体置于 100 mL 三颈烧瓶中, 加入相当于单体摩尔数 1/100 的引发剂 AIBN 和 50 mL 无水乙醇. 通氮气保护下于 60℃ 恒温水浴中回流 8 h. 回流产物用提纯过的无水乙醚沉淀结晶, 抽滤后在 40℃ 真空干燥 48 h 得到易溶于水、乙醇等极性溶剂的 PNVA 白色固体, Agilent 1100 series 凝胶色谱仪分析测得其数均分子量为 2.56×10^4 g/mol, 分子量分布为 2.50, 该聚合反应图示如下:



3 三氯化铕的制备

取一定量的 Eu₂O₃, 加热条件下用浓盐酸溶解, 蒸干盐酸后加入丙酮使 EuCl₃ 结晶, 真空干燥得 EuCl₃ 晶体. 实验中 Eu³⁺ 浓度用 EDTA 标准溶液标定.

4 Eu³⁺-聚 *N*-乙烯基乙酰胺稀土高分子配合物的合成

称取 0.5 g 聚 *N*-乙烯基乙酰胺于 10 mL 具塞锥形瓶中, 分别加入一定量的 EuCl₃ 乙醇溶液使

* 2002-12-27 收稿, 2003-02-19 修稿; 江苏省高新技术项目 (项目号 BG2001045), 国家计委基金项目 (项目号 GJX01100626) 和国家自然科学基金 (基金号 20243002) 资助项目; ** 通讯联系人

Eu^{3+} /PNVA 质量比为 0.0375 wt%、0.075 wt%、0.15 wt%、0.23 wt%、0.30 wt%、0.60 wt%、1.20 wt%，再分别加入无水乙醇使溶液总体积为 10 mL，室温下在磁力搅拌器上搅拌 48 h。

5 配合物光谱分析

使用北京瑞利分析仪器公司产 UV-1100 紫外可见分光光度计测定 EuCl_3 、PNVA 及不同质量比的 $\text{Eu}(\text{III})$ -PNVA 的紫外-可见吸收光谱，波长范围 190 nm ~ 800 nm。配合物的红外光谱在 Nicolet 50XB FTIR 光谱仪上测定，波数范围 4000 ~ 400 cm^{-1} ，PNVA、 $\text{Eu}(\text{III})$ -PNVA 样品用研片涂膜法测量。采用岛津 RF5301PC 荧光分光光度计测定 EuCl_3 、PNVA 及不同质量比的 $\text{Eu}(\text{III})$ -PNVA 配合物荧光激发和发射光谱，狭缝宽度 5 nm，以 613 nm 为发射波长测配合物的激发光谱，再以最强激发峰的波长 275 ~ 280 nm 测发射光谱。

6 讨论

图 1 是 Eu^{3+} 、 $\text{Eu}(\text{III})$ -PNVA 体系的红外光谱曲线。与聚合物 PNVA 的红外光谱(曲线 I)相比，配合物的谱图(曲线 II)发生了明显的变化。聚合物 PNVA 的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动(酰胺 I 带)的特征吸收峰位于 1660 cm^{-1} ， $-\text{CONH}-$ 的 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动的组合吸收(酰胺 II 带)位于 1560 cm^{-1} 处，而配合物的相应吸收带则分别位于 1645 cm^{-1} 和 1555 cm^{-1} 处，这是由于 O 原子与 Eu^{3+} 配位后， $\text{C}=\text{O}$ 键的电子云偏向 Eu^{3+} ，因此 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 向低波数方向移动^[11-12]。

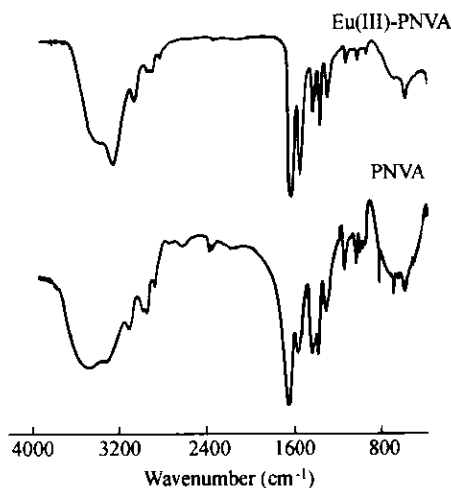


Fig. 1 IR spectra of $\text{Eu}(\text{III})$ -PNVA and PNVA

图 2 是 Eu^{3+} 、 $\text{Eu}(\text{III})$ -PNVA 体系的紫外吸收光谱。 $\text{Eu}(\text{III})$ -PNVA 配合物的吸收曲线波长、强度

和形状与 PNVA 的基本相同，属于羰基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，说明中心原子和配体间主要是静电作用^[13]。

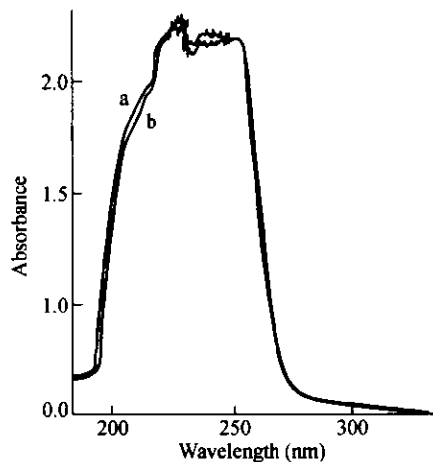


Fig. 2 UV-Visible absorption spectra of PNVA(a) and $\text{Eu}(\text{III})$ -PNVA(b)

λ 用 275 nm 的激发波长测定 EuCl_3 乙醇溶液、PNVA 乙醇溶液及不同质量比的 $\text{Eu}(\text{III})$ -PNVA 乙醇溶液的荧光差谱。如图 3 所示，可以看出，(1)配合物具有与 EuCl_3 相同的特征发射波长；(2)配合物荧光强度比 EuCl_3 和 PNVA 都强，由 Antenna 效应可知，在光吸收-能量转移-发射过程中，配体的吸收强度、配体 $\rightarrow$ 稀土离子的能量转移效率以及稀土离子的发射效率这三个因素决定了配合物的发光强度。按照稀土配合物发光机理^[14]，配体三重态能级高于稀土离子最低激发态能级是发生配体 $\rightarrow$ 稀土离子分子内能量传递的必要条件。而且这个能级差值既不能太大也不能太小。如果配体三重态能级远远高于稀土离子的激发态能级，则不能有效的进行能量传递；相反，如

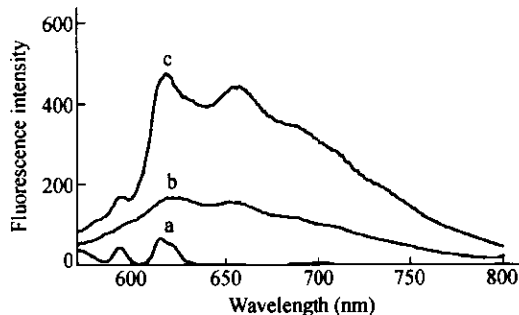


Fig. 3 Fluorescence emission spectra of EuCl_3 (a), PNVA (b) and 0.226 wt% $\text{Eu}(\text{III})$ -PNVA (c)
Concentration of EuCl_3 : 4.18×10^{-3} mol/L

果配体三重态能级与稀土离子的最低激发态能级的差值太小,则配体热去活化率可能大于向稀土离子的能量传递效率,从而导致荧光发射减弱。 Eu^{3+} 在紫外区吸收系数很小,而 $\text{Eu}(\text{Ⅲ})$ -PNVA 配合物具有较强的紫外吸收,且配合物发射强的

Eu^{3+} 特征荧光.说明配体吸收光能后,发生了能量由配体到 Eu^{3+} 的传递,激发 Eu^{3+} 产生了增强的荧光发射;这同时意味着配体三重态能级与稀土离子的最低激发态能级之间存在着良好的匹配^[15].

Table 1 The fluorescent intensity of Eu(Ⅲ)-PNVA with different weight ratios

Complexes	λ_{ex} (nm)	Eu^{3+} /PNVA (wt%)	λ_{em} (nm)		
			$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
1	277	0.0375	593.0(116.7)	619.0(274.1)	656.0(253.1)
2	275	0.075	593.0(139.6)	617.0(305.4)	655.0(240.8)
3	277	0.151	593.0(139.6)	618.0(288.6)	653.0(216.8)
4	276	0.226	593.0(138.8)	618.0(473.7)	657.0(442.0)
5	277	0.301	593.0(122.7)	615.0(266.1)	656.0(182.8)
6	280	0.603	593.0(118.4)	614.0(244.8)	657.0(159.0)
7	277	1.21	593.0(3.0)	618.0(7.6)	656.0(17.4)

表 1 是不同质量比的 $\text{Eu}(\text{Ⅲ})$ -PNVA 配合物的荧光光谱数据.由表 1 可见,(1) Eu^{3+} -PNVA 配合物的在 593 nm、613 nm 和 650 nm 附近有荧光发射峰,分别对应 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁,该配合物的发射光谱是受到配体微扰的 Eu^{3+} 的特征光谱.这是配体 PNVA 吸收能量后,从基态跃迁到激发单重态,经系间窜越到激发三重态,接着通过键的振动耦合以非辐射方式将激发能传递给 Eu^{3+} , Eu^{3+} 的基态电子受激发跃迁到激发态,然后再以辐射方式跃迁回低能级而发射特征荧光^[16].(2)在不同质量比的一系列配合物中,随着 Eu^{3+} 浓度的增加,荧光强度逐渐增强;当质量比为 0.226 wt% 时达到最大值.继续增加 Eu^{3+} 浓度,荧光强度却逐渐减弱;当质量比达到 1.21 wt% 时产生明显的浓度猝灭现象.这是因为

稀土离子具有丰富的 5d 和 4f 轨道,配位数较高,而以本文采用的合成方法制备的配合物中稀土离子的配位数得不到满足,因此产生离子聚集体.离子浓度越高,就有越多的稀土离子聚集成离子簇,离子间距离减少,相互作用加强,造成荧光猝灭^[7].

综上所述,用自由基聚合法合成了新型高分子化合物聚 N-乙烯基乙酰胺(PNVA),并制备了 $\text{Eu}(\text{Ⅲ})$ -PNVA 稀土高分子配合物;用紫外及荧光光谱法进行了表征.结果表明 $\text{Eu}(\text{Ⅲ})$ -PNVA 配合物具有将紫外光转换为红光的能力,如果在其中加入敏化剂和有机小分子配体后,可能会进一步增强其发光强度,因此它是一种非常有应用潜力的高分子功能材料.

REFERENCES

1 Banks E, Okamoto Y, Ueba Y. Journal of Applied Polymer Science, 1980, 25: 359 ~ 368
2 Ueba Y, Banks E, Okamoto Y. Journal of Applied Polymer Science, 1980, 25: 2007 ~ 2017
3 Okamoto Y, Ueba Y, Dzhaniybekov N F, Banks E. Macromolecules, 1981, 14: 17 ~ 22
4 Okamoto Y, Ueba Y, Nagata I, Banks E. Macromolecules, 1981, 14: 807 ~ 809
5 Zhao Ying(赵莹), Yang Limin(杨丽敏), Zhang Li(张莉), Zhou Weijin(周维金), Wu Jinguang(吴瑾光), Bao Chunli(鲍春丽), Wang Dujin(王笃金), Xu Duanfu(徐端夫). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (4): 393 ~ 396
6 Tang Jieyuan(唐洁渊), Zhang Wengong(章文贡). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4): 479 ~ 486
7 Li Jianyu(李建宇). Modern Chemical Industry(现代化工), 2001, 21(4): 13 ~ 16
8 Mitsuru Akashi, Shinya Saihata. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31, 1153 ~ 60
9 Akio Kishida, Shirou Nakano. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67, 255 ~ 258
10 Chen Mingqing(陈明清), Chen Yu(陈瑜), Liu Xiaoya(刘晓亚), Yang Cheng(杨成), Akashi Mitsuru(明石满). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4): 447 ~ 451
11 Li Jianyu(李建宇), Zeng Hong(曾红), Yu Qun(于群), Liu Guangzhong(刘光中). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(2): 208 ~ 211

- 12 Sheng Deyan(沈德言). IR Spectra Applicated in Macromolecules(红外光谱法在高分子研究中的应用). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1982. 86
- 13 Dai Anbang(戴安邦). Inorganic Chemistry, Vol. 12: Coordination Chemistry(无机化学丛书, 第十二卷: 配位化学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1987. 161
- 14 Xue Weixing(薛卫星), Li Jianyu(李建宇). Fine Chemicals(精细化工), 2002, 19(1): 22 ~ 24
- 15 Cotton F A, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text. 4th edition. New York: Wiley-Interscience, 1980. 443
- 16 Ling Qidan(凌启淡), Zhang Wengong(章文贡). Polymer Bulletin(高分子通报), 1998, (3): 48 ~ 58

SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF Eu^{3+} COMPLEX WITH POLY(*N*-VINYL ACETAMIDE)

CAI Yan¹, CHEN Mingqing¹, JI Hongnian¹, HUANG Xiaohua^{1,2}, SHEN Jian²

(¹ School of Chemical & Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036)

(² Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract Poly-*N*-vinyl acetamide (PNVA) was synthesized by free radical polymerization. Then a series of complexes of Eu^{3+} with poly-*N*-vinyl acetamide were prepared by adding different amount of EuCl_3 into the polymer. They were characterized by using UV-visual, IR and fluorescence spectroscopies. The results indicate that Eu^{3+} ion is incorporated with oxygen atoms of carbonyl in PNVA by electrostatic force. The fluorescence emission intensity was measured on solution samples. The coordination compound can emit red fluorescence at 613 nm after being excited by 277 nm ultraviolet rays, and the fluorescence strength reaches a maximum at an Eu^{3+} content around 0.226 wt%.

Key words Poly-*N*-vinyl acetamide, Rare earth, Europium, Coordination compound