

含稀土铕(Ⅲ)配位聚合物的研究—— 铕(Ⅲ)-噻吩甲酰三氟丙酮-苯乙烯- 丙烯酸共聚物的研究*

唐洁渊 章文贡**

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 研究了铕(Ⅲ)和噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)形成的有机配合物与苯乙烯-丙烯酸共聚物(PSAA)在不同 pH 值时发生配位反应得到配位聚合物 NaEu(Ⅲ)-TTA-PSAA 的 3 种样品(a)、(b)、(c). 红外光谱、紫外光谱、X 光电子能谱、DTA-TG 等测试手段证实 Eu^{3+} 分别与 PSAA、TTA⁻ 发生配位. 元素分析和电导率测定结果证明了配位组成和结构在不同的 pH 条件下发生变化. 结果表明, 配合物试样(a)、(b)、(c)中 Eu^{3+} 的含量分别为 11.89%、12.55% 和 13.41%. 由于配合物中存在着 Eu^{3+} 分别与 TTA⁻ 和 PSAA 分子中羧基的配位作用并进一步交联, 因此配合物样品均不溶于大部分有机溶剂, 只能溶于 N,N-二甲基甲酰胺和丙三醇和异丙醇的混合溶剂, 而且耐热性能均提高. 该配合物均是褐色固体. 荧光光谱表明, 样品在常温、紫外光下发出强的红光, 主要是 Eu 离子的 $^3\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的跃迁. 讨论了溶剂、pH 值对配合物荧光强度的影响. 当 pH = 10 时, 合成的配合物有最好的荧光性质.

关键词 铕, 金属有机配合物, 噻吩甲酰三氟丙酮, 荧光光谱, 配位聚合物

稀土金属离子作为一种有用的发光中心, 在无机及有机发光材料中已有广泛应用^[1,2]. 80 年代, Okamoto 和 Ueba 等人通过配位或聚合方法将稀土离子键合到高分子链上而获得高分子稀土金属配合物, 并对其发光性质进行了研究^[3-5]. 众所周知, 聚合物在稀土荧光络合物向材料的转变过程中发挥着重要作用. 含有发光稀土离子聚合物兼具稀土离子的发光性能和聚合物易加工的特点, 潜在着广阔的应用前景^[6-8]. 因此将稀土引入聚合物基质中, 而获得高稀土含量的新型荧光材料具有重大意义.

稀土离子与高分子链上含有羟基、磺酸基或者其他配体的高分子化合物反应得到稀土高分子络合物已有报道^[9,10]. 本文利用配阴离子苯乙烯-丙烯酸共聚物和噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)与铕(Ⅲ)作用, 合成铕(Ⅲ)-噻吩甲酰三氟丙酮-苯乙烯-丙烯酸共聚物配合物, 以寻求得到可能实际应用的高荧光效率、发光亮度高、具特征波长、对光热稳定、易于分散等特点的荧光材料. 讨论了在不同 pH 条件下, 合成的配位聚合物组成结构随 pH

值的变化而发生变化, 从而获得一种在紫外灯下发光亮度高、光单色性好的光致发光材料——配位聚合物, 并对其性质进行研究.

1 实验部分

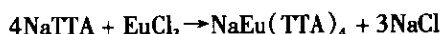
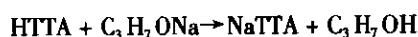
1.1 材料与试剂

三氧化二铕, 上海跃龙有色金属有限公司产, 纯度为 99.99%. 丙烯酸(AA), 广东汕头新宁化工厂产, CP 级, 重蒸. 苯乙烯, 湖南株州试剂厂, AR 级. 苯乙烯-丙烯酸共聚物(PSAA, $M_n = 3000$). 异丙醇钠($\text{C}_3\text{H}_7\text{ONa}$), 均为本所合成. 无水氯化铕, 本所合成. 产率为 97.2%, 纯度为 99.5%. 金属钠, 纯度为 99.5%. 噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA), 分析纯, Fluka 公司试剂. 丙三醇, 分析纯. 异丙醇, 分析纯, 脱水重蒸.

1.2 合成方法

1.2.1 NaEu(TTA). 在通氮保护装置中, 取适量的无水三氯化铕于圆底烧瓶中, 以异丙醇为溶剂, 加热回流 1 h 后, 逐渐加入异丙醇钠和 HTTA 混合溶液, 不断有沉淀生成, 用异丙醇钠调 pH 值

为 11.5, 当反应完全后, 静置分层, 移去上清液, 沉淀物经分离、真空干燥后得到黄色固体稀土锕有机配合物 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$, 产率为 72.7%, 合成反应如下所示:



1.2.2 $\text{NaEu}(\text{III})$ -TTA-PSAA 计量的 PSAA 溶于丙三醇/异丙醇混合溶剂, 分成等量的三份分装于圆底烧瓶并置 60℃ 恒温水浴中, 在不断搅拌下分别加入计量的 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$, 以异丙醇钠调节 pH 值分别为 10.0、10.8、11.4, 反应 24 h 后分别取出, 用大量异丙醇沉淀, 沉淀物减压抽滤后再用异丙醇多次洗涤, 40℃ 下真空干燥 4 h, 得到稀土金属锕配位聚合物 $\text{NaEu}(\text{III})$ -TTA-PASS 的试样分别为 (a)、(b)、(c), 得率分别 87.6%、88.5%、90.1%.

1.3 表征

红外光谱采用美国 Nicolet-750 型傅利叶变换红外光谱仪测定; 紫外光谱采用 Shimadzu UV-2201 型紫外可见分光光度计测定; X 射线光电子能谱采用英国 ES3000 型 XPS 光电子能谱仪测定; 电导率采用上海 DDS-II A 型电导率仪测定(室温); 元素分析采用美国 PE-24 型元素分析仪测定; DTA-TG 采用日本岛津株式会社 DT-40 型热分析系统, 升温速度 10 K/min, Pt 坩埚参比, N_2 气氛, 流量 45 mL/min 测定; 电导采用上海 DDS-II A 型电导仪测定(室温); 荧光光谱采用日本岛津 KF-54 型荧光分光光度计测定.

2 结果与讨论

2.1 $\text{NaEu}(\text{III})$ -TTA-PSAA 的结构分析

2.1.1 XPS 从表 1 可以看出, 配合物 $\text{NaEu}(\text{III})$ -TTA-PSAA 的试样 (a)、(b)、(c) 中氧原子分别出现四个电子结合能, 表明配合物中有四种不同化学环境的氧原子, 其中均有一种 O_{II} 的 531.1 eV 电子结合能与自由配体 (PSAA) 相应的电子结合能相同, 说明 PSAA 分子链中还存在有未与 Eu^{3+} 配位的链节, 推测由于聚合物分子链的卷曲和缠绕而造成配位不完全的缘故; 此外有机小分子配合物 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 中有两种不同化学环境的氧, 即靠近噻吩基的氧和靠近强电负性三氟甲基的氧, 其电子结合能为 532.3、532.8 eV 以及自由配体 (PSAA) 与配合物试样 (a)、(b)、(c) 中 O_{II} 的电子结合能分别表现为 (532.0、533.0、533.3 eV)、(531.9、532.6、533.1 eV)、(531.9、532.7、533.1 eV) 相比, 均发生了化学位移, 而且结合能均提高了. 相反, 配合物试样 (a)、(b)、(c) 中 Eu^{3+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $4d$ 的电子结合能与 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 中对应 Eu^{3+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $4d$ (分别为 1 135.1、135.9 eV) 电子结合能相比, 均分别降低, 同样也发生了化学位移. 由此推测, 配合物试样 (a)、(b)、(c) 中羧基上的氧 (形成共轭结构) 和 TTA^- 上羰基的氧的电子分别部分转移到 Eu^{3+} 的外层空轨道上, 使其外层电荷密度增加, 内层电子结合能下降, 导致 $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 配位键的形成.

Table 1 The data of XPS of EuCl_3 , HTTA, PSAA and $\text{NaEu}(\text{III})$ -TTA-PSAA (eV)

Sample	O_{II}		$\text{Eu}_{3d_{5/2}}$		$4d$
$\text{NaEu}(\text{TTA})_4$	532.3	532.8	1135.1		135.9
PSAA	531.1				
(a)	531.1	532.0	533.0	533.3	1134.4
(b)	531.1	531.9	532.6	533.1	1134.6
(c)	531.1	531.9	532.7	533.1	1134.7

2.1.2 FI-IR 从图 1 谱线的比较可以看出, (1) 经配位后, PSAA 在 1705 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰在配合物 $\text{NaEu}(\text{III})$ -TTA-PSAA 的试样 (a)、(b)、(c) 中均消失, 在 1411 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰分别迁至 1406、1409、1407 cm^{-1} , 在 1202 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰却分别迁至 1183、

1183、1182 cm^{-1} 处. 这些事实均说明 PSAA 的羟基已发生变化. PSAA 羧基上的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰出现在 1169、1250 cm^{-1} 处, 当与 Eu^{3+} 配位后试样 (a)、(b)、(c) 分别向低波数迁移, 这是因羧基中 —C=O 基团上的氧孤对电子部分转移到 Eu^{3+} 的外层空轨道上, 致使 —C=O 的 σ 共价键的键长

伸长和键能降低;同时羧基脱质子后形成共轭,当与 Eu^{3+} 配位后可形成稳定螯合环,此时的共轭效应使体系 π 电子云密度更趋于均匀而且略有下降,又造成 —C—O 极性共价键减弱.这两方面作用的结果是上述 $\nu_{\text{—C—O}}$ 特征吸收峰低移的原因.

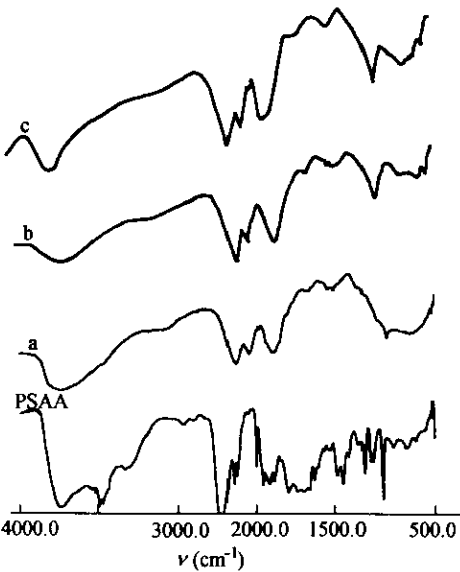


Fig. 1 FT-IR spectra of PSAA and NaEu-TTA-PSAA
a) Sample (a); b) Sample(b); c) Sample(c)

(2) 配合物试样(a)、(b)、(c)分别在 $(1123、1312\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1124、1314\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1123、1313\text{ cm}^{-1})$ 处出现 $\nu_{\text{a}}(\text{CF}_3)$ 和 $\nu_{\text{m}}(\text{CF}_3)$ 的特征吸收峰,分别在 $(1364、1062\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1366、1059\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1363、1060\text{ cm}^{-1})$ 处出现 $\nu_{\text{C—C}}$ (噻吩环) 和 β_{CH} (噻吩环) 的特征吸收峰以及分别在 $700、701、700\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\nu_{\text{C—S}}$ (噻吩环) 的特征吸收峰,说明该配合物链中已带有噻吩环和 CF_3 . (3) 配合物试样(a)、(b)、(c) 同在 1637 cm^{-1} 处出现新的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰,这是羰基的特征吸收峰,进一步说明了配合物中已经引入噻吩甲酰三氟丙酮,根据 HTTA 表征结果,出现两个不对称羰基伸缩振动峰,靠近噻吩基的 $\nu_{\text{C=O}}$ 为 1655 cm^{-1} ,靠近强电负性三氟甲基的 $\nu_{\text{C=O}}$ 为 1642 cm^{-1} ,表明配合物中 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰已发生变化,推测噻吩甲酰三氟丙酮的 C=O 与 Eu^{3+} 发生配位作用,其结果已在 XPS 光电子能谱中得到证实. (4) 配合物试样(a)、(b)、(c) 同在 415 cm^{-1} 处出现 Eu—O 伸缩振动吸收峰,进一步证实了配位键的生成.

2.1.3 UV-VIS 用丙三醇/异丙醇混合溶液为溶剂溶解配体和配合物,配合物试样(a)、(b)、(c)

浓度均为 0.5 mg/mL , $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$, PSAA 浓度分别为 0.5 mg/mL 和 0.5 mg/mL . 在 $200\sim500\text{ nm}$ 区域内,测定其紫外可见吸收光谱.比较表 2 的数据可知,配体 PSAA 在 260 nm 处的紫外吸收峰为其 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收带,在配合物试样(a)、(b)、(c) 中分别位于 $280、275、272\text{ nm}$ 处,推测配合物所处的吸收峰是由于配体 PSAA 与 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 中 Eu^{3+} 作用而使吸收谱带发生红移.配阴离子 TTA^- 在 330 nm 处的紫外吸收峰是其烯醇式吸收带, $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 在 355 nm 处出现,而配合物却由于 TTA^- 的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的跃迁产生的吸收峰逐渐发生红移而分别出现在 $365、366、372\text{ nm}$ 处,这是由于随着 pH 值发生变化后,有机小分子配合物 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 中 TTA^- 逐渐被 PSAA 取代所致.有机小分子配合物 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 在 405 nm 处出现 Eu^{3+} 的紫外吸收峰,而在配合物 $\text{NaEu}(\text{Ⅲ})\text{—TTA—PSAA}$ 试样(a)、(b)、(c) 中却发生紫移,均出现在 400 nm 处,同时自由配体 HTTA 的紫外吸收峰较配体 PSAA 红移大,说明配体 HTTA 的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电子共轭体系大于配体 PSAA,而这些变化都意味着 PSAA 和 TTA^- 均与 Eu^{3+} 发生配位的缘故,说明 Eu^{3+} 分别与配体 PSAA、 TTA^- 形成稳定的螯合环,也表明配合物的特征荧光主要是配体吸收能量后,通过分子内能量的传递而产生.

Table 2 UV data of $\text{NaEu}(\text{Ⅲ})\text{—TTA—PSAA}$, $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$, TTA and PSAA

Sample	$\lambda(\text{nm})$		
(a)	280[2.68]	372[2.83]	400[2.32]
(b)	275[2.61]	366[2.95]	400[2.49]
(c)	272[2.48]	365[2.53]	400[2.37]
$\text{NaEu}(\text{TTA})_4$	268[2.57]	355[2.85]	405[2.65]
HTTA	330[3.08]		
PSAA	260[2.46]		

Absorption intensity in parentheses

2.1.4 电导率 表 3 的 F 组在丙三醇/异丙醇 = 4/1 混合溶剂中 8 种不同浓度 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 溶液的电导率随 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 摩尔浓度的增加而增加.当相同浓度的 E 组 PSAA 溶液(丙三醇/异丙醇 = 4/1) 分别添加到上述不同浓度的 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 溶液中(F 组),都会导致部分沉淀析出,经搅拌后静置,取其上清液所测得的电导率比 F 组均有不同程度下降,且下降的幅度随着混合溶液中 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 浓度的增加而略有增大.说明

PSAA 的加入对 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 溶液中部分 $\text{Eu}(\text{TTA})_4^-$ 产生束缚作用. 根据 IR 和 XPS 的测试结果得知, PSAA 与 Eu^{3+} 间形成配位结构, 引起

PSAA 分子链间交联反应而变成不溶性析出, 上清液中 $\text{Eu}(\text{TTA})_4^-$ 的含量随之减少, 导致其电导率相应地比 F 组的电导率低.

Table 3 Conductivity for $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ solution and $\text{NaEu}(\text{III})\text{-TTA-PSAA}^*$

No	PSAA Chains(E) (mol/100 mL)	NaEu(TTA) ₄ solution(F)		Mol ratio (F)/(E)	(a)/pH = 10	(b)/pH = 10.8	(c)/pH = 11.4
		mol/100 mL	Conductivity (S/cm)		Conductivity (S/cm)	Conductivity (S/cm)	Conductivity (S/cm)
1	1.50×10^{-2}	1.86×10^{-3}	2.53×10^{-3}	1:8	1.28×10^{-3}	1.35×10^{-3}	1.43×10^{-3}
2	1.50×10^{-2}	2.50×10^{-3}	3.14×10^{-3}	1:6	1.73×10^{-3}	1.83×10^{-3}	1.89×10^{-3}
3	1.50×10^{-2}	3.00×10^{-3}	4.11×10^{-3}	1:5	2.54×10^{-3}	2.65×10^{-3}	2.73×10^{-3}
4	1.50×10^{-2}	3.74×10^{-3}	4.74×10^{-3}	1:4	3.07×10^{-3}	3.18×10^{-3}	3.25×10^{-3}
5	1.50×10^{-2}	5.00×10^{-3}	5.84×10^{-3}	1:3	3.99×10^{-3}	4.09×10^{-3}	4.18×10^{-3}
6	1.50×10^{-2}	7.48×10^{-3}	7.86×10^{-3}	1:2	6.00×10^{-3}	5.95×10^{-3}	6.11×10^{-3}
7	1.50×10^{-2}	14.96×10^{-3}	11.08×10^{-3}	1:1	9.24×10^{-3}	9.17×10^{-3}	9.21×10^{-3}
8	1.50×10^{-2}	29.92×10^{-3}	24.02×10^{-3}	1:0.5	22.17×10^{-3}	22.10×10^{-3}	22.16×10^{-3}

* Deduct conductivity of bland solution: mixed solvent of glyceryl alcohol/isopropanol 1.216×10^{-7} S/cm; PSAA glyceryl alcohol/isopropanol solution 1.236×10^{-4} S/cm

** Deduct a series of different density conductivity of NaTTA in resultant

将 (a)、(b)、(c) 溶液电导率分别与 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 电导率差值 (ΔK) 对 $[\text{PSAA}]/[\text{Eu}^{3+}]$ 作组成电导率图 (图 2 所示)^[9], 结果发现随着 $[\text{PSAA}]/[\text{Eu}^{3+}]$ 减小, ΔK 值逐渐增大. 当试样 (a)、(b)、(c) 的 $[\text{PSAA}]/[\text{Eu}^{3+}]$ 分别为 3/1、2/1、1/1 时, ΔK 基本恒定, 曲线上出现一平台. 从转折点对应的 $[\text{PSAA}]/[\text{Eu}^{3+}]$ 值可知 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 中 Eu^{3+} 与 PSAA 链节单元的配位比大约分别是 1:3、1:2、1:1, 表明一个 Eu^{3+} 离子分别与 3~1 个 PSAA 结构单元中羧基形成配位, 此结果将从元素分析中进一步得到证实.

2.1.5 元素分析 $\text{NaEu}(\text{III})\text{-TTA-PSAA}$ 配合物试样的元素分析结果列于表 4. Eu^{3+} 含量用

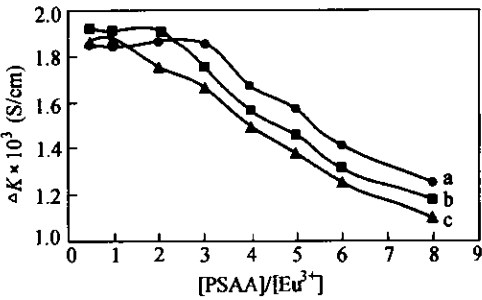


Fig. 2 $\text{NaEu}(\text{III})\text{-TTA-PSAA}$ curve for $[\text{PSAA}]/[\text{Eu}^{3+}]$
a) Sample (a); b) Sample (b); c) Sample (c)

EDTA 容量法测定, 二甲酚橙为指示剂.
元素分析数据看出, 测定值接近理论值. 理

Table 4 Elemental analysis data of complex(%)^{*}

Sample	C	H	O	S	Eu
(a)	62.78(63.26)	4.44(4.95)	10.01(10.38)	2.27(2.60)	11.89(12.32)
(b)	55.07(55.15)	3.62(3.92)	10.66(10.89)	5.33(5.45)	12.55(12.93)
(c)	45.44(46.20)	2.59(2.78)	11.03(11.46)	8.39(8.59)	13.41(13.61)

* Calculated in parentheses

论值是从图 3 的结构式得到的. 与理论值偏差的原因是 PSAA 分子链部分卷曲和缠绕而造成配位未完全的缘故.

为了进一步证实电导率测定结果和元素分析所得结论的可靠性, 按 1.2.3 的反应步骤, 准确称

取 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 5.2977 g 和计量的 PSAA、异丙醇钠, 反应完全后经分离得到的 NaTTA, 按得率计算得到 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$ 与 NaTTA 的摩尔比 (见表 5).

结合 FT-IR, XPS 结果推断配合物反应式为:

$\text{NaEu}(\text{TTA})_4 + 3\text{C}_3\text{H}_7\text{ONa} + \text{PSAA} \rightarrow$
试样(a) + $3\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 3\text{NaTTA}$
 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4 + 2\text{C}_3\text{H}_7\text{ONa} + \text{PSAA} \rightarrow$
试样(b) + $2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 2\text{NaTTA}$
 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4 + \text{C}_3\text{H}_7\text{ONa} + \text{PSAA} \rightarrow$
试样(c) + $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{NaTTA}$
其结构如图3所示。

Table 5 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4/\text{NaTTA}$ (Mol ratio) in these coordination reaction

Sample	$\text{NaEu}(\text{TTA})_4$	pH	NaTTA	Yield (%)	$\text{NaEu}(\text{TTA})_4:\text{NaTTA}$ (Mol ratio)
(a)	5.2977	10.0	3.143	87.6	1:2.939
(b)	5.2977	10.8	2.108	88.5	1:1.951
(c)	5.2977	11.4	1.052	90.1	1:0.956

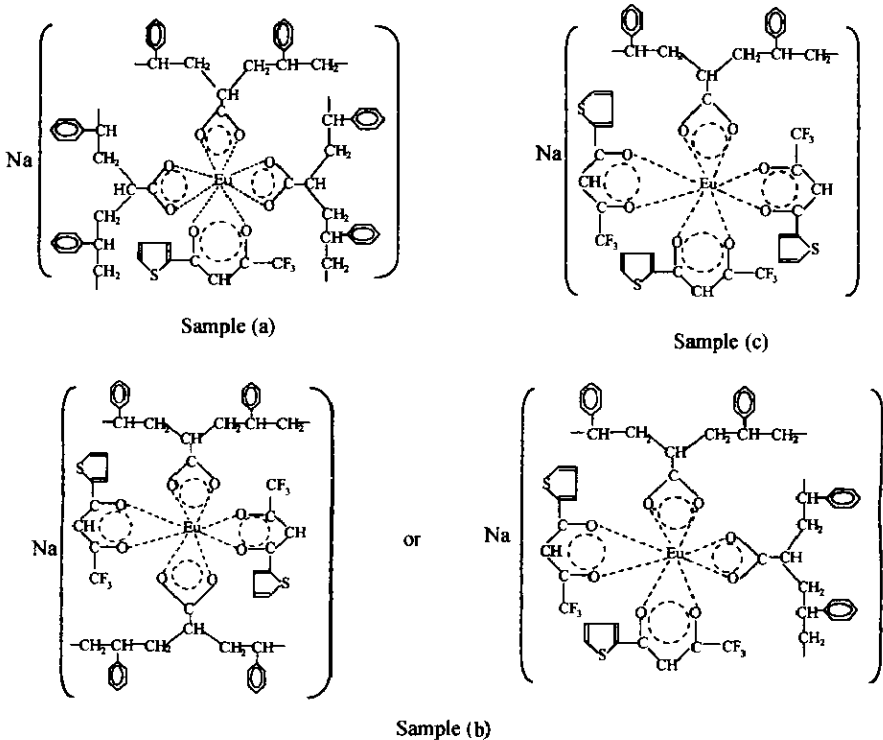


Fig. 3 The structure of $\text{NaEu}(\text{Ⅲ})\text{-TTA-PSAA}$

2.2 $\text{NaEu}(\text{Ⅲ})\text{-TTA-PSAA}$ 的性能研究

2.2.1 热分析 样品是在氮气氛中测试,从热分析结果不难看出,配合物试样(a)、(b)、(c)的DTA-TG曲线均较相似,与PSAA的DTA-TG曲线相比有所不同,表现出耐热性能与其结构有很大关系.从DTA曲线看,配合物试样(a)、(b)、(c)基本是按同一种方式进行热分解.图4表明,配合物试样(a)、(b)、(c)均存在2个吸热峰,分别处于(393、431℃)、(389、429℃)、(372、423℃),且随着 $[\text{PSAA}]/[\text{Eu}^{3+}]$ 配位比的增加,热稳定性逐渐提高,而且均比PSAA高;从TG曲线看,配合物试样(a)、(b)、(c)分别在280、265、256℃开始失重,分别在330~440℃、320~440℃、300~420℃范围内有明显的失重,当达到585℃时,它们的失重率分别达到52.75%、53.97%和54.28%,与PSAA相比

失重率明显降低,也说明了配合物试样的耐热性能均比PSAA高.因此,随着 $[\text{PSAA}]/[\text{Eu}^{3+}]$ 配位比的不同而产生的不同配位结构单元表现出不同的热稳定性.此外,稀土配合物键合到大分子链后其结构单元热稳定性均比PSAA高.

2.2.2 溶解性实验 将配合物试样分别浸泡于有机溶剂24h结果如表6所示.试样(a)、(b)、(c)结构的不同,在有机溶剂中溶解性也不尽相同.由于试样(a)中存在着 Eu^{3+} 与PSAA中三个链节的羧基配位作用,造成配合物进一步交联,交联度明显大于试样(b)、(c),导致其更难溶于混合溶剂(异丙醇/丙三醇=1/3).

2.3 $\text{NaEu}(\text{Ⅲ})\text{-TTA-PSAA}$ 的荧光光谱

2.3.1 荧光光谱分析 以丙三醇/异丙醇为混合溶剂,配合物试样(a)、(b)、(c)和 $\text{NaEu}(\text{TTA})_4$

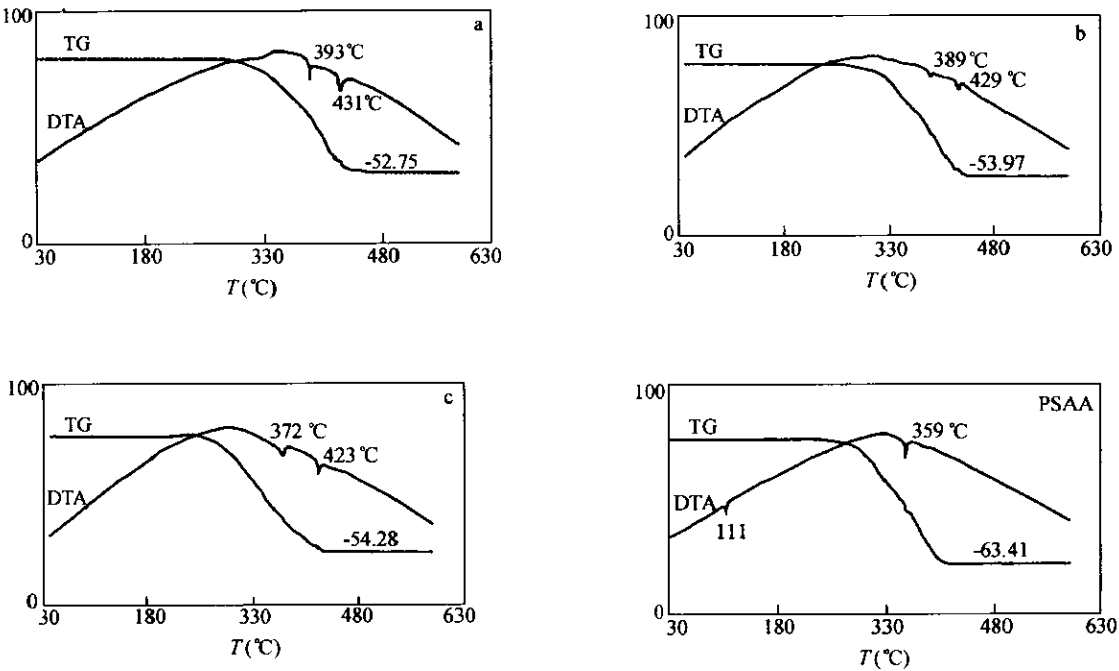


Fig. 4 TG-DTA curve of NaEu(Ⅲ)-TTA-PSAA and PSAA

Table 6 Solubility of NaEu(Ⅲ)-TTA-PSAA(24 h)

Organic solvent	Sample**		
	(a)	(b)	(c)
Alcohol	Iso	Iso	Iso
Isopropyl alcohol	Iso	Iso	Iso
Benzene	Iso	Iso	Iso
Ethylether	Iso	Iso	Iso
Tetrahydrofuran	Iso	Iso	Pso
Chloroform	Iso	Iso	Pso
Mixed solvent* (1:3)	Iso	Pso	So
Mixed solvent* (1:4)	Pso	So	So
Mixed solvent* (1:5)	So	So	So
Glyceryl alcohol	So	So	So
N,N-Dimethylformamide(DMF)	So	So	So

* Mixed solvent: isopropyl alcohol: glyceryl alcohol

** So: Soluble; Pso: partial soluble; Iso: insoluble

的浓度均为 0.7 mg/mL 和 0.7 mg/mL.由图 5 可以看出,配合物试样(a)、(b)、(c)和 NaEu(TTA)₄ 在 $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$ 激发后,出现 Eu³⁺ 离子 591、616、651、690 nm 的发射谱峰,分别归属于 ⁵D₀→⁷F₁、⁵D₀→⁷F₂、⁵D₀→⁷F₃、⁵D₀→⁷F₄ 的能级跃迁.其中配合物跃迁⁵D₀→⁷F₂(616 nm)处发射最强,出现强的锐线发射,因此具有较好的单色性.试样(a)、(b)、(c)

在 396 nm 处发射的 Eu³⁺ 荧光强度均明显比 NaEu(TTA)₄大,而且试样(a)的荧光强度最强,其次是试样(b).其主要原因:(1)在试样(a)、(b)、(c)中,由于 PSAA 的引入使 Eu³⁺ 配位结构单元比较分散在镶嵌在聚合物分子链中,受空间位阻的影响以及配位链节的阻隔,使得 Eu³⁺ 发光结构单元难于接近、聚集,因而不易产生稀土离子浓度猝灭.另外,PSAA 中苯环和羧基的存在,使得作为配阴离子 PSAA 的三重态与 Eu³⁺ 可发射的激发能级相匹配,可使荧光效率大大提高.而且随着羧基配位链节数的增加,荧光强度逐渐增强;(2)有机配体 TTA⁻ 的引入,由于 TTA⁻ 中氟的存在而减少了分子的振动能^[10],增加了激发态的共振形式,缩小了激发态与基态之间的能量差,从而增加了从配体 TTA⁻ 三重态到 Eu³⁺ 的分子内能量传递效率.(3)在试样(a)、(b)、(c)中,分子内既有羧基参与配位,又有 β -二酮参与配位,造成整个分子内配位环境变得不对称,稀土离子所处的这种独特环境中可以大大增加跃迁的可能性而导致荧光强度的增大;(4)可能在两种不同配体之间产生了一种协同效应来共同达到高的能量传递,使荧光强度大大增强^[11].

2.3.2 溶剂对配合物荧光相对强度的影响

在 pH 为 10.0、10.8、11.4 时,分别合成一系列不同 Eu³⁺ 含量的配合物,在 $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$ 激发后,丙

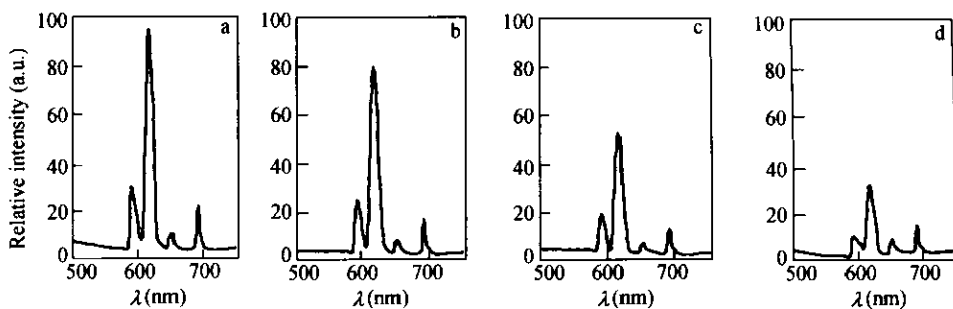


Fig. 5 Fluorescence spectrum of NaEu(III)-TTA-PSAA and NaEu(TTA)₄

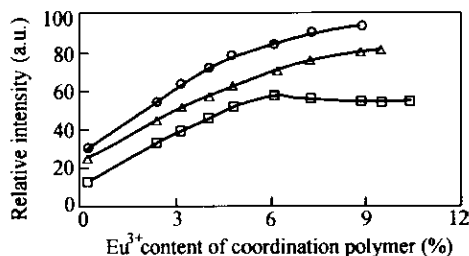


Fig. 6 The relationship between Eu^{3+} content and fluorescence intensity in mixed solvent of glyceryl Alcohol/isopropanol (616 nm)

Alcohol/isopropanol (616 nm)

○ pH = 10.0; △ pH = 10.8; □ pH = 11.4

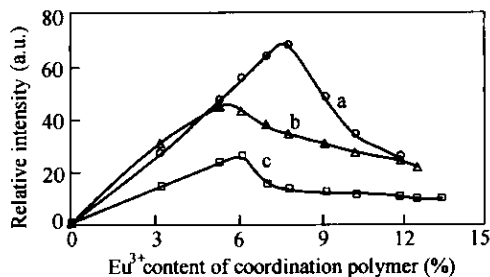


Fig. 7 The relationship between Eu^{3+} content and fluorescence intensity in water (616 nm)

○ pH = 10.0; △ pH = 10.8; □ pH = 11.4

三醇/异丙醇混合溶剂中的 616 nm 处荧光相对强度(见图 6)和水溶液中的 616 nm 处荧光相对强度(见图 7).图 6 表明,一系列不同 Eu^{3+} 含量的配合物在丙三醇/异丙醇混合溶剂中,荧光相对强度随 Eu^{3+} 含量的增大而逐渐增大.图 7 表明,在水溶液中当 Eu^{3+} 含量分别在 7.85%、5.43%、6.22% 时不同 pH 值的配合物有最大荧光,随着 Eu^{3+} 含量的

逐渐增大而出现荧光猝灭.这些结果说明有机溶剂能有效地降低体系的荧光猝灭效应.因为丙三醇/异丙醇混合溶剂是一种粘性较大的介质, Eu^{3+} 离子一旦分散后,再移动到一起的机会减少,因此被分隔得很好,这样离子团粒很难生成.而在水溶液中,由于水分子产生的猝灭影响下, Eu^{3+} 激发态便会产生非辐射去活化现象而导致猝灭.

REFERENCES

- 1 Zhang Ruohua(张若桦),Zhan Yali(詹亚力).Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报),1995,11(2):140~146
- 2 Ying Xingzhou(殷星舟),Zhou Weizhong(周卫忠),Gao Zi(高滋).Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),1988,5(1):38~44
- 3 Okamoto Y,Kido J.Macromolecules complexes Dynamic Interaction and Eletronic Processes.New York:VCH publishers,Inc,1992.142~173
- 4 Ueba Y,Banks E,Okamoto Y.Journal of Applied Polymer Science,1980,25:2007~2012
- 5 Banks E,Okamoto Y,Ueba Y.Journal of Applied Polymer Science,1980,25:359~364
- 6 Ling Qidan(凌启淡),Fan Xizhi(范希智),Chen Jun(陈君),Yang Mujie(杨慕杰),Liu Xu(刘旭),Wang Lianhui(汪联辉),Zhang Wengong(章文贡).Acta Chimica Sinica(化学学报),2001,59(1):115~118
- 7 Gao Changyou(高长有),Yang Bai(杨柏),Shen Jiacong(沈家骥).Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),1998,19(11):1840~1843
- 8 Zhou Ji(周济),Su Mianzeng(苏勉曾).Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),1993,14(3):314~316
- 9 Tang Jieyuan(唐洁渊),Zhang Wengong(章文贡).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(4):480~484
- 10 Wang L H,Wang W,Zhang W G,Kang E T,Huang W.Chem.Mater 2000,12:2212~2218
- 11 Morawetz H,Science,1979,203:405~410

STUDIES ON THE Eu(Ⅲ)-THIENYLTRIFLUOROACETONE - POLY(STYRENE-*co*-ACRYLIC ACID)

TANG Jieyuan, ZHANG Wengong

(*Institute of Polymer Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

Abstract Three (a), (b), (c) samples of luminescent Eu-containing copolymer (NaEu(Ⅲ)-TTA-PSAA) was synthesized through the reaction of copolymer of acrylic acid and styrene (PSAA, $M_n = 3000$) with metalorganic complex (NaEu(TTA)₄), which was obtained between Eu and thienyltrifluoroacetone. These samples of coordination polymers were characterized by FT-IR, UV, XPS and DTA-TG, and its composition and their structure were determined. The result of electrical conductivity methods and elemental analysis indicated that there were different compositions and structures of these coordination polymers in different pH. The results of elemental analysis show that the content of Eu³⁺ in sample (a), (b), (c) was 11.89%, 12.55% and 13.41% respectively. It was ascertained in these coordination polymers each Eu³⁺ is coordinated by TTA⁻ ion and carboxyl in the PSAA molecule, making these coordination polymers cross-link further. As a result, these coordination polymers, which are insoluble in most organic solvents and higher thermal resistance, are brown solids. But it can be soluble in *N,N*-dimethylformamide and the mixed solvent of glycerol alcohol and isopropanol. The coordination polymer exhibited intense red light at 615 nm under UV excitation at room temperature, which is attributed to the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition of Eu(Ⅲ) ions. The effects of solvents and pH on the fluorescence intensity were investigated. The fluorescence spectrum indicated that the coordination polymer has good fluorescence properties as pH = 10.0.

Key words Europium, Metalorganic complex, Thienyltrifluoroacetone, Fluorescence spectroscopy, Coordination polymer