

聚丙烯酸-铕-二苯甲酰甲烷配合物及其荧光性质的研究*

唐洁渊 章文贡**

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 将铕的有机配合物 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 与聚丙烯酸反应获得铕配位聚合物($\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$). 此配位聚合物是白色固体, 不溶于大部分有机溶剂, 只能溶于丙三醇和异丙醇的混合溶剂. 采用红外光谱、紫外光谱、X 射线光电子能谱、电导率、元素分析和荧光光谱等手段对其结构和荧光性质进行表征, 确定其配位组成和结构即每个铕离子分别与一个 DBM 分子和 PAA 分子中二个链节羧基发生配位. 荧光光谱表明 $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$ 有很好的荧光性.

关键词 铕, 金属有机配合物, 聚丙烯酸, 配位聚合物

稀土元素已广泛用于石油化工、玻璃陶瓷、冶金和许多高新技术领域. 由于稀土具有独特光、电、磁特性, 若把稀土引入高分子基质中, 将兼具高分子良好加工成型性和稀土的特性^[1]. 特别是近年来研究发现稀土元素 Sm、Eu、Tb 的有机配合物具有紫外荧光特性. 因此如果能合成获得高转化率、高发光强度的荧光稀土配位聚合物, 它将是一类具有潜在应用价值和广泛用途的材料^[2,3].

聚丙烯酸是目前已广泛应用的合成树脂, 由于聚丙烯酸原料易得、价廉、易成膜且薄膜硬度高, 以其作为原料合成稀土金属有机聚合物发光材料, 应用前景将十分广阔. 本课题组发现在聚丙烯酸中引入 Eu 和有机小分子配体, 得到的配位聚合物是一种良好的光致发光材料, 在紫外光下发出高亮度、单色性的特征红光. 本文报道了该配合物的合成、表征及其荧光性质.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

三氧化二铕由上海跃龙有色金属有限公司生产, 纯度为 99.9%; 丙烯酸(HAA)由广东汕头新宁化工厂生产, CP 级, 重蒸; 聚丙烯酸 PAA($M_n = 5000$)、异丙醇钠($\text{C}_3\text{H}_7\text{ONa}$)均为本研究所合成; 金属钠纯度为 99.5%; 二苯甲酰甲烷(HDBM)、丙三醇均为分析纯; 异丙醇为分析纯, 脱水重蒸.

1.2 仪器与测试方法

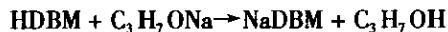
红外光谱采用美国 Nicolet-750 型傅利叶变换红外光谱仪测定; 紫外光谱采用 Shimadzu UV-2201

型紫外可见光分光光度计测定; X 射线光电子能谱采用英国 ES3000 型 XPS 光电子能谱仪测定, 激发源采用 $\text{AlK}\alpha$ 射线($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), 通过能为 50 eV; 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; 荧光光谱采用日本岛津 KF-54 型荧光分光光度计测定.

1.3 合成方法

1.3.1 无水三氯化铕 称取 6.0 g 三氧化二铕于烧杯中, 滴加 6 mol/L 盐酸使之溶解. 加入 18.0 g 氯化铵, 加热使氯化铵完全溶解, 趁热过滤, 将滤液装入 100 mL 的圆底烧瓶, 继续加热浓缩成膏状物, 移入真空系统. 通氮除氧后, 程序升温, 真空脱水和脱氯化铵, 反应 8 h 后得到无水三氯化铕. 产率为 97.2%, 纯度为 99.5%.

1.3.2 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 在通氮保护装置下, 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 HDBM 混合液, 不断有沉淀产生, 反应完全后, 静置分层, 移取上清液, 真空脱去溶剂. 纯化后得到黄色固体铕的有机配合物 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$, 产率为 70.8%. 合成反应如下所示:



1.3.3 $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$ 取计量 PAA 的丙三醇溶液于圆底烧瓶中, 置于 60℃ 恒温水浴, 在不断搅拌下加入 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$, 异丙醇钠调节 pH 值到 10.0, 反应 24 h 后取出, 用大量异丙醇沉淀, 沉淀

* 2000-09-11 收稿, 2000-10-14 修稿; 福建省自然科学基金资助(基金号 E9910016); ** 通讯联系人

物减压抽滤后再用异丙醇多次洗涤,40℃下真空干燥4 h,得到稀土金属铕配位聚合物 PAA-Eu³⁺-DBM.

2 结果与讨论

2.1 铕配合物的结构分析

2.1.1 元素分析 稀土有机配合物的元素分析结果列于表 1, Eu³⁺ 含量用 EDTA 容量滴定法测定,二甲酚橙为指示剂. 结果表明测定值与理论值基本一致,可以确定该配合物组成符合化学式 NaEu(DBM)₄.

Table 1 Elemental analysis data of NaEu(DBM)₄ (%)^{*}

Sample	C	H	Eu
NaEu(DBM) ₄	67.28(67.42)	4.03(4.12)	13.94(14.23)

^{*} Calculated in parentheses

Table 2 The data of EuCl₃, HDBM and NaEu(DBM)₄ (eV)

Sample	O _{1s}	Eu _{3d_{5/2}}	Eu _{4d}
EuCl ₃	—	1135.8	136.7
HDBM	531.2	—	—
NaEu(DBM) ₄	532.1	1133.5	135.4

2.1.2 XPS 从表 2 数据可以看出, NaEu(DBM)₄ 中 O_{1s} 的电子结合能(532.1 eV)比配体 HDBM 相应的结合能(531.2 eV)增加了 0.9 eV; NaEu(DBM)₄ 中 Eu³⁺ 的 3d_{5/2} 和 4d 的电子结合能比 EuCl₃ 中相应的电子结合能分别降低了 2.3、1.3 eV,表明 Eu³⁺ 与 HDBM 中二个羰基上氧发生配位作用而生成稳定配合物.

2.2 PAA-Eu³⁺-DBM 的结构分析

2.2.1 FT-IR 从图 1 中比较(a)、(b)谱线可以看出,(1)PAA 在 1703.4 cm⁻¹ 处出现 ν_{C=O} 特征吸收峰在配合物中消失,而配合物却相应出现在 1643.8 cm⁻¹; PAA 在 1570.1、1400.0 cm⁻¹ 处分别出现 ν_{as}COO、ν_sCOO 的特征吸收峰,配合物中却分别出现在 1554.3、1395.2 cm⁻¹ 处; PAA 在 1251.4、1169.8 cm⁻¹ 处出现 ν_{C-O} 的特征吸收峰,配合物却向低波数迁移而分别出现在 1239.3、1146.1 cm⁻¹ 处. 这些事实均说明 PAA 的羧基已发生变化. 推测由于聚丙烯酸中羧基与 Eu³⁺ 发生配位作用时,一方面 PAA 羧基上—C—O 基团的氧孤对电子部分转移到 Eu³⁺ 的外层空轨道上,致使 C—O 的 σ 共价键合力有所削弱,另一方面因羧基发生脱质

子时将电子给予氧以及形成了共轭作用的稳定整合环,共轭离域扩大,造成 C—O 极性键的合力有所加强,这两方面作用的结果反过来影响整个共轭的羧基,从而使这些特征吸收峰向低波数移动. (2)配合物在 3025.2 cm⁻¹ 出现 ν_{C-H} (苯环),在 1601.5、1493.3 cm⁻¹ 处出现苯环的骨架振动吸收峰以及在 700.1、755.7 cm⁻¹ 处出现苯环的单取代特征吸收峰,说明该配合物中含有芳环. (3)配合物在 1564.5 cm⁻¹ 处出现新的 ν_{C=O} 特征吸收峰,这是芳香酮的特征吸收峰,进一步说明了配合物中已经引入二苯甲酰甲烷,根据文献[4]可知二苯甲酰甲烷的 ν_{C=O} 特征吸收峰在 1536.7 cm⁻¹,表明配合物中 ν_{C=O} 吸收峰已发生变化,推测二苯甲酰甲烷的 C=O 与 Eu³⁺ 也发生配位作用,其结果在 XPS 光电子能谱中得到证实. (4)配合物在 484.2 cm⁻¹ 处出现 Eu—O 伸缩振动吸收峰,从而进一步证实了配位键的生成.

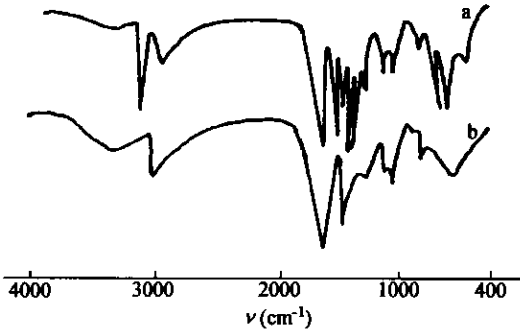


Fig. 1 FT-IR spectra of PAA-Eu³⁺-DBM and PAA
a)PAA-Eu³⁺-DBM;b)PAA

2.2.2 UV-Vis 比较表 3 的数据可知,配合物 PAA-Eu³⁺-DBM 在 295 nm 处有吸收峰,而 PAA、NaEu(DBM)₄ 却分别在 240、275 nm 处出现吸收峰,推测配合物在 295 nm 处产生的吸收峰是由于配体 PAA 与 NaEu(DBM)₄ 中 Eu³⁺ 作用时,配体 PAA 中羧基脱 H⁺ 后,—COO⁻ 基团形成共轭效应. 当 Eu³⁺ 与—COO⁻ 基团中氧发生配位后,便进一步形成新的共轭结构,增加共轭效应,使吸收谱带发生红移. NaEu(DBM)₄ 在 410 nm 处出现 DBM 的烯醇式吸收峰,在配合物中由于 DBM 的 π→π^{*} 跃迁产生的吸收峰发生蓝移而出现在 400 nm 处,可以解释为由于 PAA 的存在,使 DBM 在配合物中贡献减少所致. NaEu(DBM)₄ 在 355、372 nm 处出现的吸收峰在配合物中消失,配合物在

365 nm处出现新的吸收峰,所有这些变化都意味着 PAA 和 DBM 均与 Eu^{3+} 发生配位的缘故,说明 Eu^{3+} 分别与配体 PAA、DBM 形成稳定的螯合环。

Table 3 UV data of PAA- Eu^{3+} -DBM, $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ and PAA

Sample	$\lambda(\text{nm})^*$			
PAA- Eu^{3+} -DBM	295[3.00]	365[3.10]	400[2.34]	
$\text{NaEu}(\text{DBM})_4$	275[2.70]	355[2.85]	372[3.06]	410[2.62]
PAA	240[1.80]			

* Absorption intensity in parenthese

2.2.2.3 XPS X 射线光电子能谱的化学位移反映分子中原子电荷的分布^[5].从表 4 数据可以看出,配合物 PAA- Eu^{3+} -DBM 中氧原子表现出 3 个分别为 531.0、532.8、533.4 eV 的电子结合能,表明配合物中有 3 种不同化学环境的氧原子,其中一种 O_{1s} 的 531.0 eV 电子结合能与自由配体(PAA)相应的电子结合能相同,说明 PAA 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;配合物中另二种 O_{1s} 的电子结合能(分别为 532.8、533.4 eV)与两个自由配体相应的电子结合能相比,均发生了化学位移,而且结合能均提高了.相反,配合物中 Eu^{3+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $4d$ 的电子结合能分别为 1134.9、135.3 eV 与 EuCl_3 中对应 Eu^{3+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $4d$ (分别为 1135.8、136.7 eV)电子结合能相比,分别降低了 0.9、1.4 eV,同样也发生了化学位移.由此推测,配合物中羧基上的氧(形成共轭结构)和 DBM 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.

以上事实说明, Eu^{3+} 均与 HDBM、PAA 发生配位作用,形成配合物.

Table 4 The data of XPS of EuCl_3 , HDBM, PAA and PAA- Eu^{3+} -DBM(eV)

Sample	O_{1s}	$\text{Eu}3d_{5/2}$	$\text{Eu}4d$
EuCl_3	—	1135.8	136.7
HDBM	531.2	—	—
PAA	531.0	—	—
PAA- Eu^{3+} -DBM	531.0、532.8、533.4	1134.9	135.3

2.2.2.4 电导率 表 5 的 B 组在丙三醇/异丙醇 = 1/3 混合溶剂中 7 种不同浓度 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 溶液的电导率随 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 摩尔浓度的增加而增加.当相同浓度的 A 组溶液(pH = 10.0) PAA 溶液(丙三醇/异丙醇 = 1/3)分别添加到上述不同浓度的 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 溶液中(B 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 B 组均有不同程度下降,且下降的幅度随着混合溶液中 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 浓度的增加而略有增大.说明 PAA 的加入对 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 溶液中部分 $\text{Eu}(\text{DBM})_4^-$ 产生束缚作用.根据 IR 和 XPS 的测试结果得知, PAA 与 Eu^{3+} 间形成了配位结构,引起 PAA 分子链间的交联反应而变成不溶性析出,上清液中 $\text{Eu}(\text{DBM})_4^-$ 的含量随之减少,导致其电导率相应地比 B 组的电导率低.

Table 5 Conductivity for $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ solution and PAA- Eu^{3+} -DBM for conductivity difference*

No	PAA chains(A) (mol/100 mL)	$\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ solution(B)		(A) + (B)**		(B) and (A) + (B) conductivity difference
		(mol/100 mL)	Conductivity(S/cm)	Mol ratio(B)/(A)	Conductivity(S/cm)	
1	1.492×10^{-2}	1.865×10^{-3}	2.54×10^{-3}	1:8	1.65×10^{-3}	0.89×10^{-3}
2	1.492×10^{-2}	2.486×10^{-3}	3.22×10^{-3}	1:6	2.15×10^{-3}	1.07×10^{-3}
3	1.492×10^{-2}	2.984×10^{-3}	4.11×10^{-3}	1:5	2.89×10^{-3}	1.22×10^{-3}
4	1.492×10^{-2}	3.730×10^{-3}	4.76×10^{-3}	1:4	3.40×10^{-3}	1.36×10^{-3}
5	1.492×10^{-2}	4.972×10^{-3}	5.89×10^{-3}	1:3	4.30×10^{-3}	1.59×10^{-3}
6	1.492×10^{-2}	7.460×10^{-3}	7.84×10^{-3}	1:2	6.04×10^{-3}	1.80×10^{-3}
7	1.492×10^{-2}	14.92×10^{-3}	11.13×10^{-3}	1:1	9.34×10^{-3}	1.79×10^{-3}

* Deduct conductivity of bland solution: mixed solvent of glyceryl alcohol/isopropanol 1.216×10^{-7} S/cm, PAA glyceryl alcohol/isopropanol solution 2.086×10^{-4} S/cm

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

将 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 与 $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$ 溶液的电导率差值(ΔK)对 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 摩尔浓度作图(图 2 所示),结果发现随着溶液 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 摩尔浓度的增加, ΔK 值逐渐增大,当 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 摩尔浓度达到 $7.460 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$ 时,A、B 两组的电导率差值就基本恒定.继续增加 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 的浓度其对应的电导率差值基本不变,曲线上出现一平台.从转折点对应的数字可算出 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 中 Eu^{3+} 与 PAA 链节单元的配位比大约是 1:2,推测一个 Eu^{3+} 离子与 PAA 的 2 个链节单元中羧基形成配位.此结果将在元素分析中进一步得到证实.

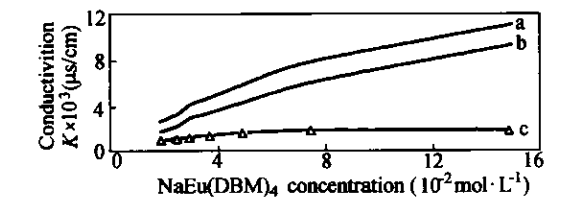


Fig. 2 Conductivity curves of $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ and $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$ curve for conductivity difference
a) $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$; b) $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$; c) ΔK

2.2.5 元素分析 配合物的元素分析结果列于表 6, Eu^{3+} 含量用 EDTA 容量滴定法测定,二甲酚橙为指示剂.

Table 6 Elemental analysis data of complese(%) [*]				
Complexe	C	H	Eu	
$\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$	47.87(48.75)	3.12(3.29)	28.46(29.39)	

^{*} Calculated in parentheses

从元素分析数据可以看出,测定值基本接近理论值,与理论值偏差的原因可能是 PAA 分子链上某一部分的卷曲和缠绕而造成未配位完全的缘故.因此,结合 FT-IR、XPS 和电导率测定结果推测配合物反应式为: $\text{NaEu}(\text{DBM})_4 + 2\text{C}_3\text{H}_7\text{ONa} + \text{PAA} \rightarrow \text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM} + 2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 3\text{NaDBM}$, 其结构如图 3 所示.

2.3 PAA-Eu³⁺-DBM 的特性

2.3.1 配合物特征 $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$ 为白色固体,不溶于水、乙醇、异丙醇、苯、乙醚、氯仿等有机溶剂,只能溶于丙三醇和丙三醇/异丙醇 = 1/2 的混合溶剂.

2.3.2 荧光性质 由图 4 可以看出, $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$ 和 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 在 $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$ 激发后,出现

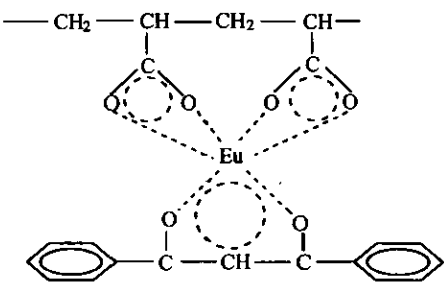


Fig. 3 The structure of $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$

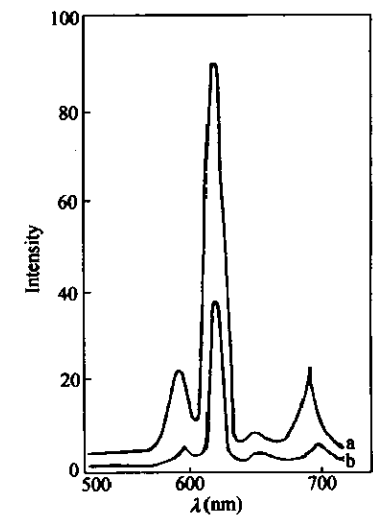


Fig. 4 Fluorescence spectrum $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$ and $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$
a) $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$; b) $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$

Eu^{3+} 离子对应于 $594 \text{ nm} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 磁偶极跃迁、 $615 \text{ nm} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ 电偶极跃迁、 $650 \text{ nm} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3)$ 跃迁禁阻、 $695 \text{ nm} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4)$ 电偶极跃迁的特征荧光.特别是配合物在 615 nm 处出现非常强的锐线发射,它属于 Eu^{3+} 离子超灵敏跃迁.其发射谱带远远大于 594 nm 处的发射谱带,说明配合物中不存在反演中心,因此具有较好的单色性.但是 $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$ 在 615 nm 处发射的 Eu^{3+} 荧光强度明显比 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 大,其主要原因在于(1)在 $\text{PAA-Eu}^{3+}\text{-DBM}$ 中,由于 Eu^{3+} 配位结构单元比较分散地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 Eu^{3+} 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;而且整个反应是在无水环境中进行,不会造成因水引起荧光猝灭.在这些条件下,由于配体二苯甲酰甲烷是很好的获光中心,它捕获光能后将能量有效的传递给稀土离子,使得 Eu^{3+} 的特征荧光大大

增强;(2)有机配体 DBM 的引入,在能量传递过程中,它既能接受配体 PAA 所给予的能量,同时又能将自身所吸收的能量有效的传递给稀土离子,这样高效率的分子内能量传递,加强了配体 $\rightarrow$ Eu³⁺的能量传递可能,使⁵D₀ $\rightarrow$ ⁷F₂的发射光量子数增加,因此荧光强度大大增强;(3)由于小分子配体的引入,使配位聚合物分子内既有羧基参与

配位,又有 β -二酮基参与配位,造成分子内整个配位环境变得更加不对称,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。

REFERENCES

- 1 Zhang Wengong(章文贡), Tang Jieyuan(唐洁渊). Journal of Fujian Teachers University(福建师范大学学报), 1997, 13(1): 60 ~ 64
- 2 Wang Lianhui(汪联辉), Ling Qidan(凌启淡), Zhang Wengong(章文贡). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 19 ~ 25
- 3 Wang Hongzuo(王洪祚), Li Zhan(李志安), Song Guizhen(宋桂珍), Wang Ying(王颖). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1994, (3): 27 ~ 30
- 4 Wang Lianhui(汪联辉). Doctoral thesis(博士论文). Studies on the Synthesis, Fluorescence and Magnetic Properties of Rare Earth Complexes and Their Polymer Complexes(稀土金属配合物及其高分子的合成与光、磁性质研究). Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University(浙江大学高分子科学与工程系), 1997. 37 ~ 43
- 5 Cheng Chuanxuan(程传煊). Physical Chemistry of Surface(表面物理化学). Beijing(北京): Science Document Press(科学技术文献出版社), 1995. 672 ~ 676

STUDY ON THE COORDINATION POLYMER OF POLYACRYLIC ACID-Eu³⁺-DIBENZOYL METHANE AND ITS FLUORESCENCE PROPERTIES

TANG Jieyuan, ZHANG Wengong

(Institute of Polymer Science, Fujian Teachers University, Fuzhou 350007)

Abstract A coordination polymer (PAA-Eu³⁺-DBM) was formed by the reaction of metallorganic complex (NaEu-(DBM)₄) with polyacrylic acid ($M_w = 5000$). The coordination polymer, which is insoluble in most organic solvents, is a white solid and can be soluble in the mixed solvent of glyceryl alcohol and isopropanol. The polymer was characterized by FT-IR, UV, electrical conductivity methods, elemental analysis, fluorescence spectrum, and its composition and structure were determinated. The result indicated that each Eu³⁺ ion is coordinated by one DBM molecule and two carboxyl units of the PAA molecules. The fluorescence spectrum indicated that the coordination polymer has good fluorescence properties.

Key words Europium, Metallorganic complex, Polyacrylic acid, Coordination polymer