

铕离子在乙二醇低聚物中的配合作用与电化学行为^{*}

石高全 薛 奇^{**}

(南京大学化学系高分子专业, 南京, 210008)

摘 要

研究了乙二醇低聚物(PEG)与 Eu^{2+} 及 Eu^{3+} 所形成配合物的结构, 荧光性质和电化学行为. Eu^{3+} 的配合物是由 EuCl_3 溶于具有不同摩尔质量的 PEG 而成的. 它们在 394 nm 和 614 nm 处分别有很强的激发和发射光谱峰, 并且这两峰的强度随着 PEG 的摩尔质量的增大而加强. Eu^{2+} 的配合物是通过用涂布有氧化铟及氧化锡的玻璃板作为工作电极, 在氮气气氛下, 加 -2V (vs Ag) 电压还原 EuCl_3 的 PEG 溶液来制备的. 它们的荧光性质和 18-C-6 冠醚与 Eu^{2+} 所形成配合物的性质非常接近, 从而表明 PEG 的化学环境与大环聚醚配体的很相似. 进一步的红外与荧光谱实验结果表明: 铕离子不但与聚乙二醇的末端 —OH 基团结合, 而且亦能与链中间的氧原子作用. 随着聚合物分子量的增大, 铕离子的点对称性不断下降. Eu^{3+} 在聚合物中的氧化还原很不可逆. 添加支持盐对其电化学行为有很大影响.

关键词 聚乙二醇、铕离子、循环伏安、荧光光谱

聚乙二醇的金属盐溶液是一类典型的固态离子性高分子电导体^[1-3], 它们在电化学方面具有很多的潜在应用. 到目前为止, 被研究的无机盐主要包括碱金属、碱土金属和过渡金属离子. 最近, 稀土金属离子与高分子配体的配合作用引起了许多学者的注意^[4-7]. 因为这类配合物具有有趣的荧光性质, 并且它们还是很有希望的塑料激光材料. 然而, 人们对这些配合物的微观结构以及它们的电化学行为的认识还不很深刻. 本文用红外, 荧光光谱初步研究了铕离子在聚乙二醇中的配位作用. 同时用循环伏安法研究了这些配合物的电化学行为. 这一工作对进一步认识稀土金属的聚合物溶液具有很大意义.

实 验 部 分

1. 药品

具有不同摩尔质量的聚乙二醇是由日本油脂公司提供的. 使用之前用真空烘箱在 60 °C 下干燥 48 小时. 化学纯的甲醇、乙醇和乙二醇则购于日本关东纯化学品公司. 分

^{*} 1992 年 3 月 30 日收到; ^{**} 通讯联系人

子筛干燥, 并用蒸馏法提纯. EuCl_3 是在我们实验室用 Eu_2O_3 (99.99%, wt%) 与 1 mol/l 的 HCl 反应而成的. 生成物用乙二醇重结晶后, 在 HCl 气氛下 400°C 脱水 30 分钟. 最后产物的红外光谱中没有出现水分子的特征吸收峰. 所有分析纯的支持盐都买自日本和光化学品公司并且直接使用.

2. 装置和方法

荧光和电化学测试都是在室温和氮气气氛下进行的. 发射光谱和激发光谱是在 Shimadzu RT-5000 荧光光谱仪上测定的. 发射光谱是在激发光谱的最强波长下量得的, 峰强度则是根据其峰面积计算出来的.

PEG- Eu^{3+} 的还原是用两块 ITO 玻璃板 (面积 = $0.6\text{cm} \times 1.5\text{cm}$) 作为工作电极和对电极, 在一个普通的 1cm 透明石英池里进行的. 两电极间的距离为 0.7cm. 参考电极是一根直径为 1.5mm 的 Ag 棒. 这三根电极都同时插入三价镧的 PEG 溶液中. 氮气通过一根玻璃管导入到溶液中并不断鼓泡. 其目的有二: (1) 防止空气中氧气和水分的影 响; (2) 加速工作电极表面溶液的更新, 促进反应的进行. 在荧光测试时, 电极被从溶液中拔出, 氮气则吹在溶液表面上. 其他的电化学测试是使用的日本 Nikko Keiku 公司生产的 NPS-2 型电位扫描仪和 NPGS-302 型稳压器. 一个三明治式的电化学装置一直在测试中使用. 它有一根玻璃化石墨工作电极 (面积 = 0.07cm^2), 一个环状 Pt 对电极和一根 Ag 参比电极. 聚乙二醇溶液的导电率是用东洋制作所生产的 SI-1260 型交流阻抗仪在 20°C 下测得的. 红外光谱是用 Shimadzu-435 型红外光谱仪测量的.

结果与讨论

1. Eu^{3+} 与 Eu^{2+} 配合物的结构与荧光性质

图 1 表示的是纯 PEG (a) 与 EuCl_3 ($-\text{O}-/\text{Eu}^{3+} = 5.4$) 的红外光谱. 从该图中可以看出: 含三氯化镧的 PEG 溶液的峰 (特别是 $-\text{OH}$ 峰) 都比 PEG 的峰宽. 纯 PEG 中出现的 850cm^{-1} 峰被分裂成在 640 和 860cm^{-1} 的两个峰, 并且在 910cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰. $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 不对称振动光谱则从 1120cm^{-1} 位移到 1108cm^{-1} . 这些红外光谱特征变化表明了金属离子与聚合物的末端羟基以及主链氧原子发生了作用.

图 2 是 EuCl_3 在 7 种不同介质中的荧光光谱. 其中最强激发光都出现在 394nm 处. 然而在低分子醇中 (甲醇、乙醇和乙二醇), 最强发射光谱则在 590nm 处, 它属于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁 (0-1 峰). 在 PEG

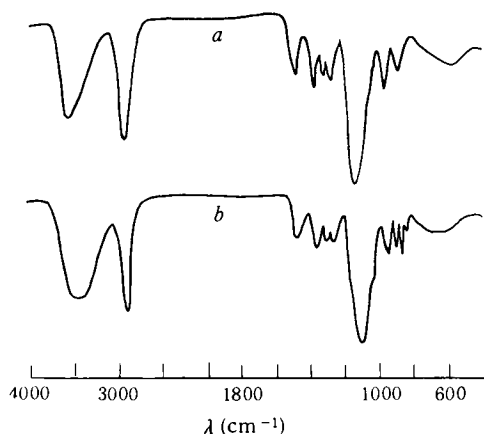


Fig.1 IR spectra of pure PEG₆₀₀ (a) and PEG₆₀₀- Eu^{3+} solution (b) $-\text{O}-/\text{Eu}^{3+}$

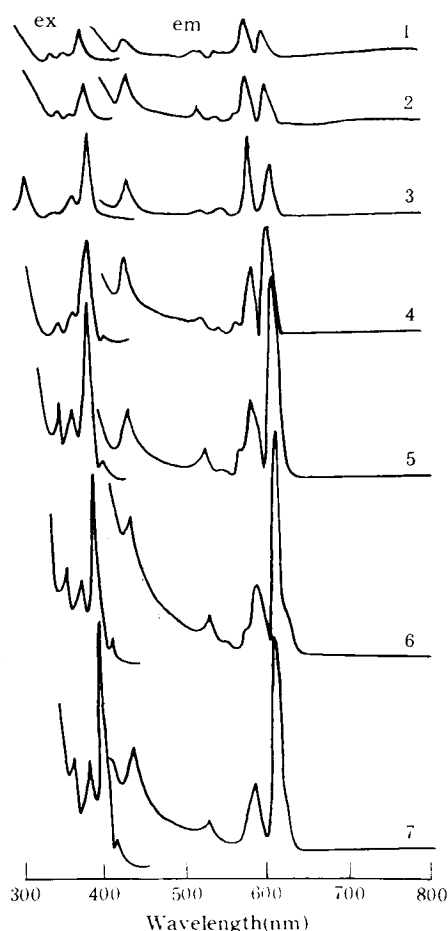


Fig.2 Excitation (em. = 614nm) and emission (ex. = 394nm) spectra of 75m mole/l EuCl_3 in various solvents

1. Methanol; 2. Ethanol; 3. Glycol;
4. PEG₂₀₀; 5. PEG₃₀₀; 6. PEG₄₀₀;
7. PEG₆₀₀

溶液中,最大的发射峰波长则是在 614nm,它归于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁 (0-2 峰). 这一现象的原因是: 在低分子醇中只存在羟基极性基团,并且分子有很大的自由度,从而导致了配位场以及铕离子的对称性非常高 (最低立方). 0-1 峰变成最强峰. 而 PEG 链既含有羟基又含有醚链氧原子,同时链末端链节的自由度远远大于链中间链节. 因此铕离子的点对称性就下降了 (低于立方). 0-2 峰就变成了最强峰. 0-2 峰强与 0-1 峰强的比值随着 PEG 摩尔质量的提高而增大,从而表明 PEG 摩尔质量的提高会降低铕离子配合物的点对称性.

0-2 镧系光谱的跃迁是最敏感的跃迁之一,它的强度特别依赖于镧系离子的介质环境. 从图 2 可以看出, 614nm 峰的强度随着 PEG 摩尔质量的增大而加强,而其他峰的变化都不很明显. 在分子量为 600 的 PEG 中,该峰的强度是在甲醇中的 7 倍. 铕离子的荧光能够被羟基所猝灭^[8],而具有较高分子量的聚合物体系中羟基含量较低,这导致了铕离子在其中的荧光强度较强.

象在其他体系中一样,三价铕离子在聚乙二醇中的荧光强度亦依赖于其自身的浓度. 实验结果如图 3 所示. 例如: 在摩尔质量为 200 的 PEG 中,刚开始由于配合物含量的不断增加, 614nm 的峰也不断加强. 然而,当盐含量超过 4% 时,这种增强趋势减慢了. 过了一个极大值后, 614nm 峰强

反而随着盐浓度的升高而下降. 其原因是在高浓度的盐溶液中,部分自由离子被结合成离子对,三元体或更高级的缔合物^[9],从而导致了浓度荧光猝灭现象.

二价铕通常是很不稳定的,易与空气发生反应变成三价状态. 许多学者所使用的 EuCl_2 是由 EuCl_3 与纯氢气在高温下发生还原反应得到的^[5, 10, 11]. 这种方法既复杂又危险. 而在本工作二价铕离子的配合物则是在常温常压下,通过电化学还原的方法来实现的. 例如: 氮气保护下,在 75m mol/l EuCl_3 的 PEG (摩尔质量为 200) 溶液中加入 -2V 的电压,则在大约 10 小时后, Eu^{3+} 就完全转变成了 Eu^{2+} . Eu^{3+} 的激发光谱和吸收光谱全部消失了. 同时在 328nm 处出现了一个既强又宽的激发光谱峰. 它所对应的

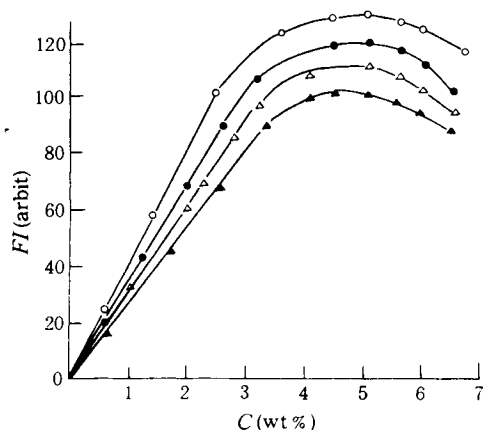


Fig.3 Salt concentration dependence of 614nm emission band strength of EuCl_3 -PEG solutions (ex. = 394 nm)

(○) PEG_{600} ; (●) PEG_{400} ;
(△) PEG_{300} ; (▲) PEG_{200}

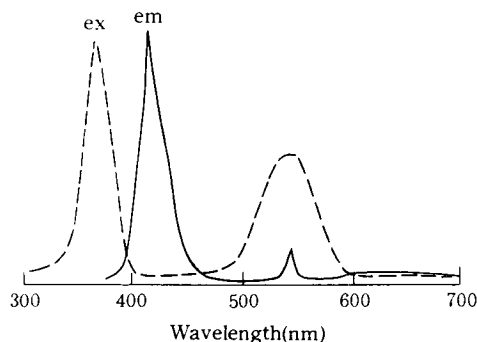


Fig.4 Excitation (em=440nm) and emission (ex=328nm) spectra of EuCl_2 in PEG_{200}

荧光光谱峰则在 440nm 处 (图 4)。在其他的二种 PEG 溶液中也得出了相似的结果 (表 1)。它们的激发光波在 326—328nm 之间, 而发射光波长则在 440—445nm 之间。这些荧光性质都和 18-C-6 冠醚与 Eu^{2+} 所形成的配合物的非常相似^[10, 11]。

Tab.1 Excitation and emission bands of EuCl_2 in 4 PEG solvents

Ligand	$[\text{EuCl}_2]$ (m mol/l)	Excitation Band (nm)	Emission Band (nm)	I^a
PEO_{200}	75	328	440	1.0
PEO_{300}	75	327	440	1.3
PEO_{400}	75	327	443	1.5
PEO_{600}	75	326	445	1.7
18-C-6 ^b	—	325	446	—
5-C-5 ^b	—	318	432	—

a: Intensity of emission band (75 mmol/l EuCl_2 in PEG_{200} = 1.0)

b: Reported in references 20, 21

众所周知, Eu^{2+} 是一个 $4f^65d^1 - 4f^7$ 的宽峰发射体。它的基态光谱相是具有 $4f$ 构象的 $^8S_{7/2}$, 而它的最低激发态的构象则是 $4f^65d^1$ 。4f 电子则被 5s 和 5p 电子所屏蔽, 从而与周围的晶胞或配体的作用很弱。化学环境的变化亦对它影响很小。相反, 处于激发态的 5d 电子则非常容易被环境所影响。该能级的变化就反映了配位场对 Eu^{2+} 光学性质的影响。基于这些事实以及上述的实验结果, 可以认为 PEG 的化学环境和大环聚醚配体的非常相似。

2. 三价镧离子在分子量为 200 的聚乙二醇中的电化学行为

75 mmol/l 的 EuCl_3 的 PEG (分子量为 200) 溶液的电导率约为 10^{-4}scm^{-1} (表 2)。

这导致了即使是在无支持盐存在的情况下，亦能测出 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 的氧化还原现象. 图 5 画出了该体系的循环伏安图. 铕离子的高电荷密度和聚合物的高粘度性质使铕离子在介质中的扩散很困难，这使其氧化还原很不可逆. 在第一次扫描曲线上，阳极电位出现在 $+0.47\text{V}$ ，而阴极电位则高达 1.87V . 并且各次扫描曲线不能重复，还原峰不断向负电位移动，而氧化电位不断向正电位移动.

Tab.2 The affection of 0.3 mol/l supporting electrolytes on the electrochemistry of 75 m mol/l EuCl_3 in glycol or PEO_{200} . Scan rate= 50 mV/s

Ligand	Supporting Electrolyte	Conductivity ($\lg \delta$)	$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,c}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)	D_{app} (cm^2s^{-1})
$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	—	—	-0.28	-0.88	-0.58	1.54×10^{-7}
	LiClO_4	—	-0.31	-0.70	-0.56	
PEO_{200}	—	-3.80	+0.47	-1.40	-0.47	1.22×10^{-8}
	KClO_4	-3.39	+0.14	-1.02	-0.44	
	NaClO_4	-3.41	+0.14	-0.85	-0.35	
	LiClO_4	-3.43	+0.14	-0.70	-0.28	
	LiBr	-3.39	+0.01	-0.60	-0.29	
	LiSO_3CF_3	-3.32	+0.04	-0.64	-0.30	
	LiSCN	-3.30	0.00	-0.66	-0.33	
	LiBr	-3.37	+0.05	-0.73	-0.34	

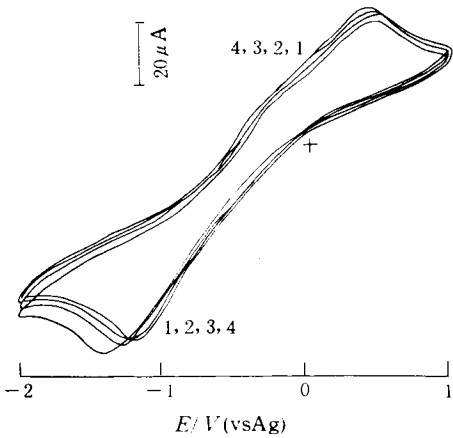


Fig.5 CV of 75 m mol/l EuCl_3 in PEG_{200} at a scan rate of 50 mV/s

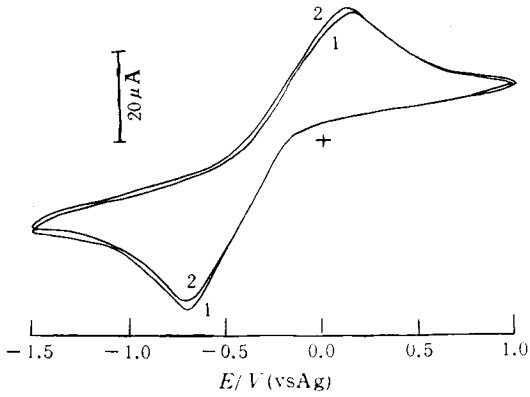


Fig.6 CV of 75 m mol/l EuCl_3 in $\text{PEG}_{200} + 0.3\text{ mol/l LiClO}_4$ at a scan rate of 50 mV/s

当 LiClO_4 被加入到体系中用作支持盐时， $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 的氧化还原过程变得比较可逆了. 因为低分子量无机盐提供了充分的对离子以补偿铕离子氧化还原过程中总电荷的变化. 溶液的电导率也相对提高了. 正如图 6 所示，两个 CV 峰分别移至 $+0.14$ 和 -0.70V . 并且它们的峰值电流几乎相等. CV 的各次扫描曲线也重复得很好. 根据 CV 扫描速度的研究， Eu^{3+} 在分子量为 200 的 PEG 中的扩散系数为 $1.22 \times 10^{-8}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$

(表 2). 它只有在乙二醇中的百分之八, 是在水中的千分之二^[2].

除了高氯酸锂外, 高氯酸钠和高氯酸钾亦被用作支持盐. CV 测试结果表明, 这 3 种阳离子中最小的锂离子最有效地补偿铈离子还原过程中总电荷的变化. 另外还研究了其它 4 种一价铈盐. 结果表明 3 价铈离子的氧化还原的半波电位以下列顺序增高:



三价铈离子与这些支持盐的阴离子之间的作用力亦随着同时的顺序减弱, 这一因素被反映到半波电位中.

虽然 LiBr 被证明是一个好的支持盐, 它在外加点压高于 +0.75V 时很不稳定. 一个属于 Br^- 氧化反应的很强的阳极电流被检测出来. 同时 Br_2 的还原峰亦在 +0.65V 处被发现. 因此在大部分实验中用高氯酸锂作支持盐.

参 考 文 献

- [1] Armand, M. B., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1986**, 14, 245
- [2] Armand, M. B., Chabagno, P., Doclot, J., in "Fast Ion Transport in Solids" Sherroy, G. K. Eds. North-Holland, New York, **1979**, P.131—136
- [3] MacCallum, J. R., Vincent, C. A., Eds. "Polymer Electrolyte Reviews, 1, 2", Elsevier, **1987**, 1989
- [4] Bannister, D. J., Davies, G. R., Ward, I. M., McIntyre, J. E. *Polymer*, **1984**, 25, 1291
- [5] Okamoto, Y., Uebe, Y., Dzhaniybekov, N. F., Banks, E., *Macromolecules*, **1981**, 14, 17
- [6] Huq, R., Farrington, G. C., in "Second International Symposium on Polymer Electrolytes", Seina (Italy) **1990**, p.100
- [7] Higashiyama, G., Nakamura, H., Shiokawa, J., Adachi, G., *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 594
- [8] Horrocks, M. D., Studnick, D. R., *Science*, **1979**, 206, 1191
- [9] MacCallum, J. R., Vincant, C. A., Eds. "Polymer Electrolyte Reviews", North-Holland, New York, **1987**, Chapter 2
- [10] Adachi, G., Fujikawa, G., Tomokito, K., Sorita, K., Kawata, K., Shiokawa, J., *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 113, 87
- [11] Nemec, J., Loucka, T., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1990**, 55, 1666

COMPLEXATION AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF EUROPIUM IONS IN POLY (ETHYLENE GLYCOL) OLIGOMERS

SHI Gaoquan, XUE Qi

(Polymer Division of the Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008)

ABSTRACT

The complexation and the electrochemical behavior of Eu^{2+} and Eu^{3+} in poly(ethylene glycol) (PEG) oligomers were studied. Eu^{3+} -PEG complexes were prepared by dissolving EuCl_3 into PEG with various molar masses. They showed strong excitation and emission bands at 394 and 614 nm, respectively. The intensities of both bands increased with the increase in PEG molar mass. Eu^{2+} -PEG complexes were formed by the reduction of corresponding EuCl_3 solutions at -2.0V (vs Ag) and under N_2 , by using indium/tin oxide (ITO) coated glass sheet as working electrode. Their luminescence properties very like that of the complex formed by Eu^{2+} and 18-C-6 crown ether (ex. = 326—328 nm, em. = 440—445 nm), which demonstrated that the chemical environment of PEG was very similar to that of large ring poly-oxygen ligand. The redox process of trivalent europium in PEG is very irreversible, and its behavior could be strongly affected by adding supporting electrolytes.

The complexation and the electrochemical behavior of Eu^{2+} and Eu^{3+} in poly(ethylene glycol) were studied by using IR, fluorescent spectroscopies and cyclic voltammetry.

Key words Poly(ethylene glycol), Europium ions, Cyclic voltammetry, Fluorescent spectroscopy