

铕(Ⅲ) - 二苯甲酰甲烷 - 聚(苯乙烯 - 丙烯酸) 配合物及其发光性质研究

唐洁渊* 林美娟 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)和二苯甲酰甲烷(DBM)形成的有机配合物与聚(苯乙烯 - 丙烯酸)(PSAA)发生配位反应得到配位聚合物 Eu(Ⅲ) - DBM - PSAA. 红外光谱、紫外光谱、X 光电子能谱的测试表明了 Eu^{3+} 分别与 PSAA、DBM⁻ 发生配位. 元素分析和电导率测定结果证明了一个 Eu^{3+} 分别与 PSAA 中三个链节的羧基和一个 DBM⁻ 发生配位. 从而得到该配合物的结构并对其荧光性进行研究, 配位聚合物不能溶于普通有机溶剂, 只能溶于丙三醇/异丙醇混合溶剂. 常温下配合物在紫外光下发出强的红光, 主要是 Eu 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的跃迁.

关键词 铕, 金属有机配合物, 配位聚合物, 荧光光谱, 荧光寿命

Study on the Coordination Polymer of Eu(Ⅲ) - Dibenzoyl Methane - Poly (Styrene - Acrylic Acid) and Its Fluorescence Property

TANG Jie - Yuan* LIN Mei - Juan ZHANG Wen - Gong

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

Abstract Luminescent rare earth complexes, particularly europium β - diketones, have been intensively studied with respect to applications for luminescence. Recently, rare earth complexes have attracted considerable attention for organic electroluminescent (EL) devices as well as for optical microcavity emitters owing to their inherent extremely sharp emission bands and potentially high internal quantum efficiency. The luminescent Eu - containing copolymer [NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA] was synthesized through the reaction of copolymer of acrylic acid and styrene ($\bar{M}_w = 3000$) with metallorganic complex [NaEu(DBM)₄], which was obtained between Eu and dibenzoyl methane. The coordination polymer was characterized by FT - IR, UV, XPS and its composition and the structure were determined. The results of electrical conductivity methods and elemental analysis indicate that each Eu(Ⅲ) ion is coordinated by carboxyl from three units in the Eu(Ⅲ) - DBM - PSAA molecule and one DBM⁻. The Eu(Ⅲ) content of the coordination polymer reaches up to 12.23%. The coordination polymer is insoluble in common organic solvent, it is soluble in the mixed solvent of glyceryl alcohol and isopropanol. The coordination polymer exhibits intensive red light at 615 nm under UV excitation at room temperature, which is attributed to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu(Ⅲ) ions.

Keywords europium, metallorganic complex, coordination polymer, fluorescence spectroscopy, fluorescence lifetime

* E - mail: jeyunt@21cn.com

收稿日期: 2001 - 04 - 03, 修回日期: 2001 - 06 - 19, 定稿日期: 2001 - 08 - 15, 福建省自然科学基金资助项目
(Received April 3, 2001. Revised June 19, 2001. Accepted August 15, 2001)

目前使用的荧光材料大都是无机或有机小分子发光材料,但是这些发光材料在光照下容易发生化学反应,在使用过程中容易产生荧光衰减.为了克服这一缺点,科学工作者们提出了合成含有稀土离子的聚合物荧光材料.早在八十年代,Banks和Okamoto等人^[1,2]首次将 Eu^{3+} 直接键合到聚合物链上,制备了一系列含 Eu^{3+} (Tb^{3+}) 的离子聚合物,并对其发光性质进行了研究.后来,人们在聚合物中又掺入小分子量配体,制备了稀土-高分子配体-小分子配体三元配合物^[3-5],发现荧光强度大大提高,且兼具聚合物易加工的特点,潜在着广阔的应用前景.

稀土离子与高分子链上含有羟基、磷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^[6],与之不同,我们合成了一种含稀土的有机小分子配合物,同时合成了一种线型低聚合度的、带有能与稀土络合并增强荧光基团的、其三重态与稀土可发射激发能级相匹配的聚合物.进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,并对其结构、性质进行表征和发光机理的初步研究.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

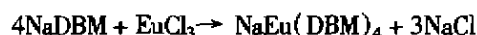
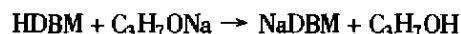
三氧化二铕:上海跃龙有色金属有限公司产,纯度为 99.99%;丙烯酸(AA):广东汕头新宁化工厂产,C.P.级,重蒸;苯乙烯:湖南株州试剂厂,A.R.级;聚(苯乙烯-丙烯酸)PSAA($\bar{M}_w = 3000$)、异丙醇钠($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{ONa}$):均为本所合成;金属钠:纯度为 99.5%;二苯甲酰甲烷(HDBM):分析纯,上海化学试剂三厂产;丙三醇:分析纯;异丙醇:分析纯,脱水重蒸.

1.2 合成方法

1.2.1 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,加热至完全溶解,趁热过滤,滤液于 100 mL 的圆底烧瓶加热浓缩成膏状物,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%.

1.2.2 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 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 HDBM 混合溶液,不断有沉淀生成,用异丙醇钠调 $\text{pH} = 11.5$,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铕有机配合物 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$,产率为 70.8%.合成反应如下所示:



1.2.3 $\text{NaEu}(\text{III})\text{-DBM-PSAA}$ 计量的 PSAA 溶于圆底烧瓶中丙三醇/异丙醇混合溶剂,置于 60℃ 恒温水浴,在不断搅拌下加入 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$,以异丙醇钠调节 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 $\text{NaEu}(\text{III})\text{-DBM-PSAA}$,得率为 87.3%.

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;电导率采用上海 DDS-IIA 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.

2 结果与讨论

2.1 稀土铕有机配合物结构分析

2.1.1 XPS 在 XPS 能谱测试过程中,由于高能 X 射线的辐射, Eu^{3+} 的 3d 和 4d 电子吸收能量而受到激发,成为具有一定动能的光电子,产生了 3d 和 4d 电子能谱.从表 1 给出的数据可以看出: $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 中 O1s 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; $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 中 Eu^{3+} 的 3d_{5/2} 和 4d 的电子结合能比 EuCl_3 中相应的电子结合能分别降低了 2.3、1.3 eV,表明 Eu^{3+} 与 HDBM 中二个羰基上氧发生配位作用而生成稳定配合物.

表 1 EuCl_3 , HDBM 和 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 的 XPS 数据(eV)

样品	O1s	$\text{Eu}3d_{5/2}$	$\text{Eu}4d$
EuCl_3		1135.8	136.7
HDBM	531.2		
$\text{NaEu}(\text{DBM})_4$	532.1	1133.5	135.4

2.1.2 FT-IR 图 1 表明:(1)HDBM 在 1603 cm^{-1} 处出现特征吸收峰,而在 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 中 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰出现在 1596 cm^{-1} 处,表明了 HDBM 中的羰基与 Eu^{3+} 发生配位作用而形成稳定的螯合环;(2)HDBM

的 $\delta_{\text{C-H}}$ (面内) 特征吸收峰在 1466 cm^{-1} 处, 而 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 却分裂成 $1479, 1455, 1397\text{ cm}^{-1}$ 三个吸收峰; $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 在 $2922, 2850\text{ cm}^{-1}$ 处新出现的 $\nu_{\text{C-H}}$ 特征吸收峰, HDBM 在 $1000 \sim 650\text{ cm}^{-1}$ 处出现的 $\delta_{\text{C-H}}$ (面外) 吸收谱带明显不同于 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$, 这些都表明了由于螯合环的产生影响了 C—H 的吸收; (3) $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 在 412 cm^{-1} 处出现 Eu—O 伸缩振动吸收峰, 证实了配位键的生成。

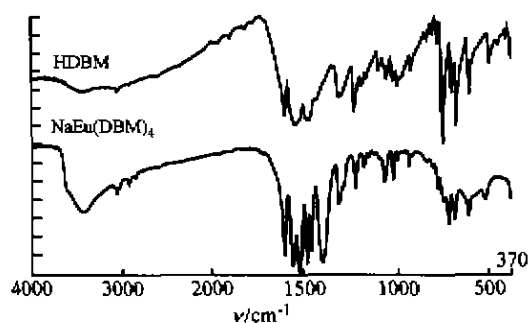


图1 HDBM 和 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 的 FT-IR 谱

Fig.1 FT-IR spectra of HDBM and $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$

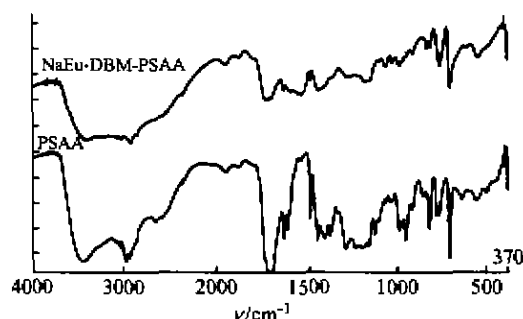


图2 $\text{NaEu}(\text{III})$ -DBM-PSAA 和 PSAA 的 FT-IR 谱

Fig.2 FT-IR spectra of $\text{NaEu}(\text{III})$ -DBM-PSAA and PSAA

2.1.3 元素分析 表2为稀土有机配合物的元素分析结果. Eu^{3+} 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 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$.

表2 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 的元素分析数据 (%) *

Table 2 Elemental analysis data of $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ (%)

样品	C	H	Eu
$\text{NaEu}(\text{DBM})_4$	67.28 (67.42)	4.03 (4.12)	13.94 (14.23)

* 括号内为理论值

2.2 $\text{NaEu}(\text{III})$ -DBM-PSAA 的结构分析

2.2.1 FT-IR 从图2两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

收峰迁至 1735 cm^{-1} 处, 在 1411 cm^{-1} 处的 ν_{SCOO} 特征吸收峰消失, 在 1202 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C-O}}$ 特征吸收峰却迁至 1181 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 $1169, 1250\text{ cm}^{-1}$ 处, 当与 Eu^{3+} 配位后分别向低波数迁移至 $1154, 1244\text{ cm}^{-1}$, 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. (2) 配合物在 1594 cm^{-1} 处出现新的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰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. 图1可知, 二苯甲酰甲烷的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰在 1603 cm^{-1} 处, 配合物中 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰发生变化是二苯甲酰甲烷的 C=O 与 Eu^{3+} 发生配位作用的结果. 这将在 XPS 光电谱中进一步得到证实. (3) 配合物在 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。

2.2.2 UV-vis 用丙三醇/异丙醇混合溶剂溶解配体和配合物, $\text{NaEu}(\text{III})$ -DBM-PSAA, $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$, PSAA 浓度分别为 0.5 mg/mL , 0.5 mg/mL 和 0.5 mg/mL . 在 $200 \sim 500\text{ nm}$ 区域内, 测定其紫外可见吸收光谱. 从图3谱线可知, 配合物 $\text{NaEu}(\text{III})$ -DBM-PSAA 在 300 nm 处有吸收峰, 而 PSAA, $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 的吸收峰分别在 $260, 275\text{ nm}$ 处. 这是由于与 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 中 Eu^{3+} 作用时, 配体 PSAA 中羧基脱 H^+ , 共轭结构 $-\text{COO}^-$ 基团中氧与 Eu^{3+} 配位后, 便进一步形成新的共轭结构, 共轭效应增加, 致使吸收带红移. $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 在 410 nm 处出现 DBM 的烯醇式吸收峰, 与 PSAA 配位后由于 DBM 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收峰蓝移至 405 nm 处. 这是由于 PSAA 的存在, 致使 DBM 在配合物的贡献减少所致. $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 在 $355, 372\text{ nm}$ 处的吸收峰在其与 PSAA 配位后消失, 而在 370 nm 处出现新的吸收峰, 所有这些变化都意味着 PSAA 和 DBM 均与 Eu^{3+} 发生配位, 形成稳定的螯合环。

2.2.3 XPS X-射线光电谱是表征配合物是否形成的强有力手段, 其能谱的化学位移反映分子中原子电荷的分布^[7]. 从图4可以看出, 配合物 $\text{NaEu}(\text{III})$ -DBM-PSAA 中氧原子出现三个分别为 $531.1, 532.5, 533.2\text{ eV}$ 的电子结合能, 表明配合物

中有三种不同化学环境的氧原子. 其中, $O1s$ 的电子结合能(531.1 eV)与自由配体相应的电子结合能相同, 由于氧原子的存在, 说明 PSAA 高分子链由于卷曲和缠绕而造成配位不完全, 还存在着未与 Eu^{3+} 配位的链节; 另外两种氧原子由于其化学环境改变, $O1s$ 的电子结合能(分别为 $532.5, 533.2\text{ eV}$)均发生了化学位移, 而且结合能均提高了. 配合物中 Eu^{3+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $4d$ 的电子结合能(见图 5)分别为 $1134.2, 135.0\text{ eV}$, 与 EuCl_3 中的 $3d_{5/2}$ 和 $4d$ (分别为 $1135.8, 136.7\text{ eV}$)电子结合能相比, 分别降低了 1.6 和 1.7 eV , 也发生了化学位移. 表明配合物中羧基上的氧(形成共振结构)和 DBM 上羰基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, 证实 $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 配位键的形成. 以上事实说明了 Eu^{3+} 均与 HDBM, PSAA 发生配位作用, 形成配合物.

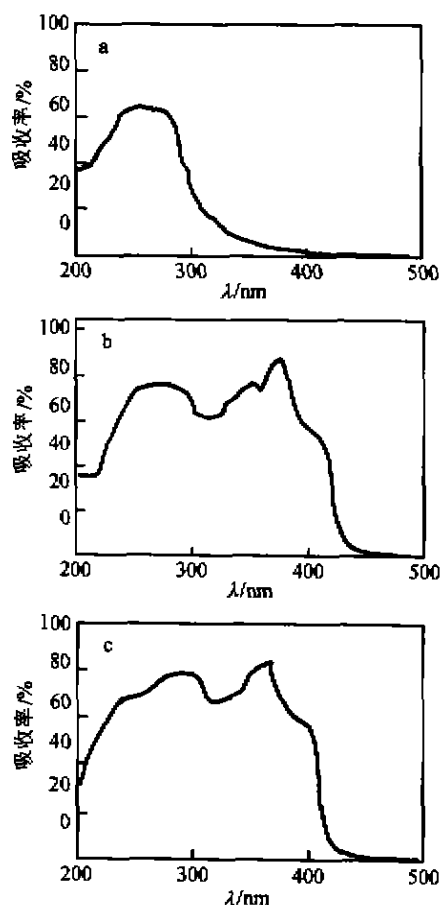


图 3 PSAA(a), $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ (b) 和 $\text{NaEu}(\text{III})-\text{DBM}-\text{PSAA}$ (c) 的 UV-vis 谱
Fig.3 UV-vis spectra of PSAA(a), $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ (b) and $\text{NaEu}(\text{III})-\text{DBM}-\text{PSAA}$ (c)

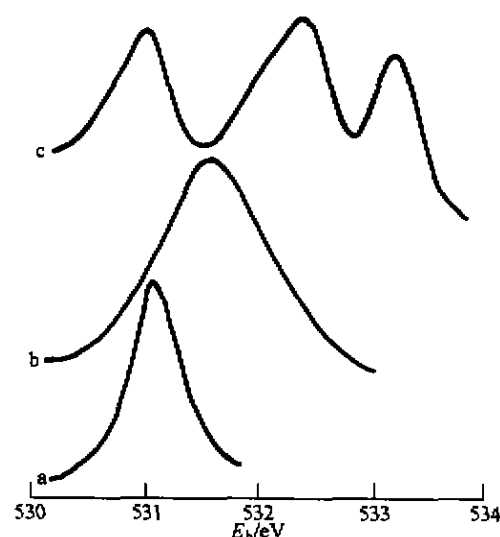


图 4 PSAA(a), HDBM(b) 和 $\text{NaEu}(\text{III})-\text{DBM}-\text{PSAA}$ (c) $O1s$ 的 XPS 谱图

Fig.4 The XPS of PSAA(a), HDBM(b) and $\text{NaEu}(\text{III})-\text{DBM}-\text{PSAA}$ (c)

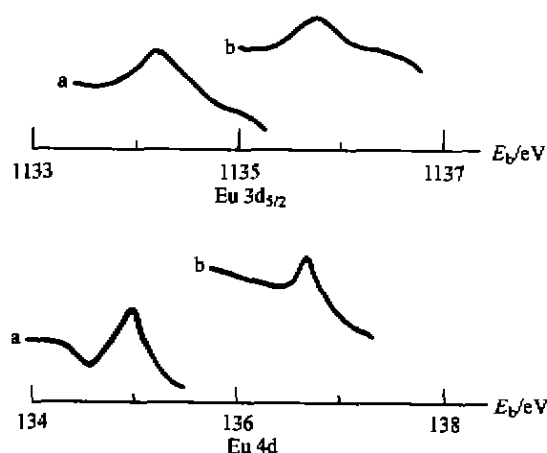


图 5 $\text{NaEu}(\text{III})-\text{DBM}-\text{PSAA}$ (a) 和 EuCl_3 (b) Eu 的 XPS 谱图

Fig.5 The Eu XPS of $\text{NaEu}(\text{III})-\text{DBM}-\text{PSAA}$ (a) and EuCl_3 (b)

2.2.4 电导率 表 3 给出 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 溶液(B 组)的电导率随其摩尔浓度增加而呈现近线性增加的 7 个数据. 当同量的 PSAA(A 组, $\text{pH} = 10.0$) 分别添加到上述不同浓度的 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 溶液中, 都会导致部分沉淀析出, 搅拌后静置, 取其上清液所测得的电导率比 B 组均有不同程度的下降, 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, 表明配合物的形成使溶液中 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 浓度减小.

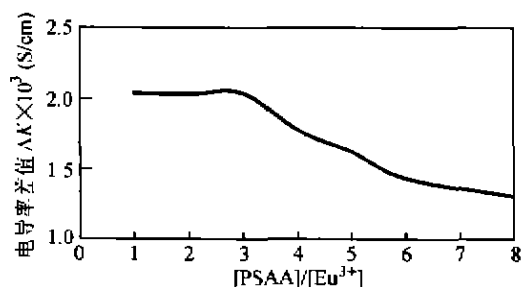
表3 NaEu(DBM)₄ 和 NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA 溶液的电导率及其差值与浓度的关系*Table 3 Conductivity for NaEu(DBM)₄ solution and NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA for conductivity difference*

试样编号	PSAA 链节(A) mol/100 mL	NaEu(DBM) ₄ 溶液(B)		(A) + (B)*		(B)和(A) + (B)
		mol/100 mL	电导率 S/cm	摩尔比(B)/(A)	电导率 S/cm	电导率差值 ΔK
1	1.50×10^{-2}	1.87×10^{-3}	2.62×10^{-3}	1:8	1.32×10^{-3}	1.30×10^{-3}
2	1.50×10^{-2}	2.50×10^{-3}	3.24×10^{-3}	1:6	1.81×10^{-3}	1.43×10^{-3}
3	1.50×10^{-2}	3.00×10^{-3}	4.19×10^{-3}	1:5	2.57×10^{-3}	1.62×10^{-3}
4	1.50×10^{-2}	3.74×10^{-3}	4.81×10^{-3}	1:4	3.03×10^{-3}	1.78×10^{-3}
5	1.50×10^{-2}	5.00×10^{-3}	5.93×10^{-3}	1:3	3.89×10^{-3}	2.04×10^{-3}
6	1.50×10^{-2}	7.48×10^{-3}	7.96×10^{-3}	1:2	5.93×10^{-3}	2.03×10^{-3}
7	1.50×10^{-2}	14.96×10^{-3}	11.20×10^{-3}	1:1	9.16×10^{-3}	2.04×10^{-3}

* 已扣除空白溶液电导率;丙三醇/异丙醇混合溶剂 1.216×10^{-7} S/cm; PSAA 的丙三醇/异丙醇溶液 1.236×10^{-4} S/cm;

* * 已扣除生成物中 NaDBM(异丙醇为溶剂)相应的一组不同浓度电导率。

将 NaEu(DBM)₄ 与 NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA 两种溶液电导率的差值(ΔK)对 [PSAA]/[Eu³⁺] 作组成 - 电导率图(图 6 所示)^[8], 结果发现随着 [PSAA]/[Eu³⁺] 减小, ΔK 值逐渐增大。当 [PSAA]/[Eu³⁺] = 3/1 时, ΔK 基本恒定, 曲线上出现一平台。从转折点对应的 [PSAA]/[Eu³⁺] 值可知 NaEu(DBM)₄ 中 Eu³⁺ 与 PASS 链节单元的配位比大约是 1:3, 表明一个 Eu³⁺ 离子与 3 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。

图6 NaEu(DBM)₄ 和 NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA 溶液的电导率差值(ΔK)随 [PSAA]/[Eu³⁺] 变化Fig. 6 Conductivity curves for NaEu(DBM)₄ and NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA curve for [PSAA]/[Eu³⁺]

2.2.5 元素分析 NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA 配合物的元素分析结果列于表 4。Eu³⁺ 含量用 EDTA 容量法测定, 二甲酚橙为指示剂。

表4 配合物的元素分析数据(%)*

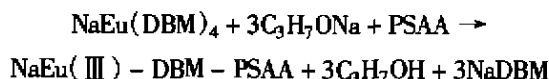
Table 4 Elemental analysis data of complex (%)

配合物	NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA
C	69.61 (70.77)
H	5.14 (5.30)
Eu	12.23 (12.99)

* 括号中为理论值

从元素分析数据可以看出, 测定值基本接近理论值。理论值是从图 4 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 NaEu(DBM)₄ 5.3548 g 和计量的 PSAA 和异丙醇钠, 此时体系的 pH 值恰好是 10, 反应完全后经分离得到的 NaDBM 的质量为 3.1649 g, 按得率为 87.3% 计算, NaEu(DBM)₄ 与 NaDBM 的摩尔比约为 1:2.947。因此, 结合 FT-IR, XPS 结果推断配合物反应式为:



其结构如图 7 所示;

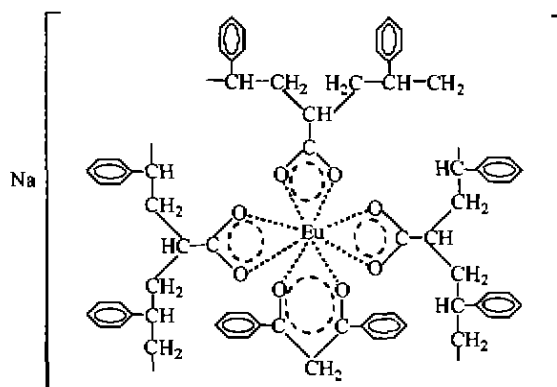


图7 NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA 的结构

Fig. 7 The structure of NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA

2.3 NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA 的特性

2.3.1 配合物特征 NaEu(Ⅲ) - DBM - PSAA 为浅黄色固体, 不溶于水和乙醇、异丙醇、苯、乙醚、氯仿等有机溶剂, 能溶于丙三醇和丙三醇/异丙醇混合有机溶剂。

2.3.2 荧光性质 图8为NaEu(III)-DBM-PSAA和NaEu(DBM)₄的荧光光谱,以丙三醇/异丙醇混合液为溶剂,NaEu(III)-DBM-PSAA和NaEu(DBM)₄的浓度分别为0.8 mg/mL和0.8 mg/mL.可以看出,NaEu(III)-DBM-PSAA和NaEu(DBM)₄在 λ_{ex} = 396 nm激发后,出现Eu³⁺离子对应于594 nm(⁵D₀→⁷F₁)磁偶极跃迁,615 nm(⁵D₀→⁷F₂)电偶极跃迁,650 nm(⁵D₀→⁷F₃)跃迁,695 nm(⁵D₀→⁷F₄)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Eu³⁺离子超灵敏跃迁.其发射谱带远远大于594 nm处的发射谱带.说明配合物不存在反演中心,因此具有较好的单色性.但是NaEu(III)-DBM-PSAA在615 nm处发射的Eu³⁺荧光强度明显比NaEu(DBM)₄大,其主要原因:(1)在NaEu(III)-DBM-PSAA中,由于Eu³⁺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Eu³⁺发光结构单元难于接近、聚集,因而不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,不会造成因水引起的荧光猝灭.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Eu³⁺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PSAA所给予的能量,又能将自身所吸收的能量有效地传递给稀土离子,这样高效率的分子内能量传递,加强了配体→Eu³⁺的能量传递可能,使⁵D₀→⁷F₂的发射光子数增加,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^[9].

图9为NaEu(III)-DBM-PSAA和NaEu(DBM)₄在 λ_{em} = 615 nm下得到的激发光谱.NaEu(DBM)₄谱线中,产生于DBM的激发峰(250~300 nm)是NaEu(III)-DBM-PSAA谱线所没有的.NaEu(DBM)₄的最高峰出现在423 nm.NaEu(III)-DBM-PSAA激发光谱显示Eu³⁺离子可以在相对很宽的波长范围内被激发,出现两个较强的峰分别位于310,403 nm,其中403 nm峰的强度比310 nm峰的强

度大,而且也比NaEu(DBM)₄的最高峰强度大.说明NaEu(III)-DBM-PSAA配合物有效地被紫外光激发.

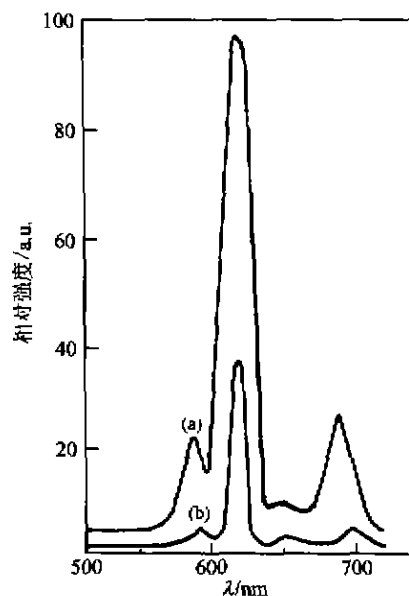


图8 NaEu(III)-DBM-PSAA和NaEu(DBM)₄荧光光谱
Fig.8 Fluorescence spectrum of NaEu(III)-DBM-PSAA and NaEu(DBM)₄

(a) NaEu(III)-DBM-PSAA; (b) NaEu(DBM)₄

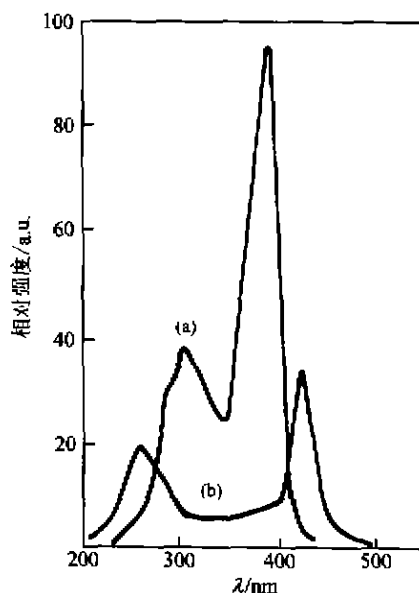


图9 NaEu(III)-DBM-PSAA和NaEu(DBM)₄激发光谱
Fig.9 Excitation spectrum of NaEu(III)-DBM-PSAA and NaEu(DBM)₄

(a) NaEu(III)-DBM-PSAA; (b) NaEu(DBM)₄

References

- 1 Banks, E.; Okamoto, Y.; Ueba, Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1980**, *25*, 395.
- 2 Ueba, Y.; Banks, E.; Okamoto, Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1980**, *25*, 2007.
- 3 Wang, L.-H.; Ling, Q.-D.; Zhang, W.-G.; Wang, W.; Yang, M.-J.; Shen, Z.-Q. *Acta Polymerica Sinica*, **2000**, (1), 19 (in Chinese).
- 4 Lu, H.; Fan, S.-B.; Jiang, Y.-Y. *Chin. J. Polym. Sci.*, **1987**, *5*(3), 234.
- 5 Wang, L.-H.; Wang, W.; Zhang, W.-G.; Kang, E.-T.; Huang, W. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 2212.
- 6 Zhao, Y.; Yang, L.-M.; Zhang, L.; Zhou, W.-J.; Wu, J.-G.; Bao, C.-L.; Wang, D.-J.; XU, D.-F. *Acta Polymerica Sinica*, **2000**, (4), 393 (in Chinese).
- 7 Cheng, C.-X. *Physical Chemistry of Surface*, Science and Technology Document Press, Beijing, **1995**, p.667 (in Chinese).
- 8 Cheng, C.-X.; Guan, H.-M.; Su, Y.-C. *Acta Chim. Sinica*, **1999**, *57*, 831 (in Chinese).
- 9 Morawetz, H. *Science*, **1979**, *203*(4379), 405.

(Ed. CHENG Biao)

(ZHENG Guo - Cheng)