

发近红外光的高分子铈络合物的合成及性能研究*

张春燕 罗建新**

(湖南工学院材料与化学工程学院 衡阳 421002)

摘 要 以 1 倍的三氯化铈(ErCl_3)与 2 倍的 8-羟基喹啉(Q)和 1 倍的 5-(2-甲基丙烯酰乙氧基甲氧基)-8-羟基喹啉(HEMA- CH_2 -Q)反应合成了一种 8-羟基喹啉铈络合物单体(ErQ_2 (HEMA- CH_2 -Q)),然后与 *N*-乙烯基吡啶(NVK)通过自由基共聚合合成了一种新型的高分子铈络合物(PCzErQ_3)。用元素分析、核磁共振谱($^1\text{H-NMR}$)、红外光谱(FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)、差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TGA)、紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、光致发光(PL)光谱和荧光寿命等方法对其进行结构表征和性能测试。该高分子铈络合物能溶于一般的有机溶剂,具有较好的热稳定性。光致发光光谱表明,通过激发配位基团(8-羟基喹啉)和光捕获基团(吡啶),该高分子铈络合物能发射铈离子的特征近红外光,在光通信和生物医学等领域具有广阔的应用前景。

关键词 铈离子, 8-羟基喹啉, *N*-乙烯基吡啶, 近红外发光, 高分子

近年来,由于铈离子的特征发射(1525 nm)位于第三电通讯窗口^[1],发近红外光的稀土铈离子逐渐成为研究热点。但是,铈离子不能通过直接激发发光,而需要“天线”基团敏化发光,这是因为铈离子的吸收系数低且铈离子激发态容易被淬灭而导致失活^[2]。因此大量的有机配体和金属络合物被设计用来敏化铈离子发光,也即通过所谓的“天线效应”来敏化铈离子发光^[3]。

根据文献[2]可知,8-羟基喹啉的激发三重态的能级高于铈离子的发射态能级,可以有效地敏化铈离子发射近红外光。因此,8-羟基喹啉及其衍生物被用来制备可发近红外光的铈络合物^[4~8]。如 Zhang 等将 8-羟基喹啉铈络合物(ErQ_3)通过共价键连接到介孔材料和杂化材料中,能发射近红外光且具有较高的热稳定性和机械强度^[9~11]。但是 ErQ_3 同 8-羟基喹啉铝(AlQ_3)一样,溶液加工性能比较差。虽然可以将 ErQ_3 掺杂到聚合物基质中来提高其溶液加工性能^[12,13],但是掺杂而导致的相分离是不可避免的。本文合成了 8-羟基喹啉铈络合物单体,并与 *N*-乙烯基吡啶共聚,制备了发近红外光的高分子铈络合物(PCzErQ_3)。在该高分子铈络合物中,*N*-乙烯基吡啶链段中的吡啶作为光捕获基团,可以提高铈离子的发光效率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三氯化铈(ErCl_3)参照文献[10]合成;5-(2-甲基丙烯酰乙氧基甲氧基)-8-羟基喹啉(HEMA- CH_2 -Q)参照文献[14]合成;*N*-乙烯基吡啶(NVK)和偶氮二异丁腈(AIBN)为化学纯试剂,使用前用乙醇重结晶提纯;聚乙烯基吡啶(PVK)由 NVK 通过自由基聚合方法制备;四氢呋喃(THF)按传统方法除水处理;三乙胺、甲醇、乙醇、丙酮和石油醚等为国产试剂,未经处理直接使用。

核磁共振谱(NMR)用 BRUKER DRX-400 型超导核磁共振谱仪测定;红外光谱(FTIR)用 Analect RFX-65A 型傅立叶红外光谱仪测定,KBr 压片;元素分析(EA)用德国 Heraeus CHN-O-RAPID 元素分析仪测定;目标单体的含量由 LC-15C 型高效液相色谱仪分析测定;铈离子的含量用络合滴定法测定,EDTA 作为络合剂;GPC 用 Waters 515-410 型凝胶渗透色谱仪测定,聚苯乙烯为参比,四氢呋喃为洗脱液;热重分析(TGA)用 Pyris 1 TGA 热分析仪测定,氮气保护,升温速率为 10 K/min;玻璃化转变温度用差示扫描量热法(DSC)测定,仪器型号 Pyris Diamond TA LAB,

* 2012-02-23 收稿,2012-05-07 修稿;湖南工学院科学研究项目(项目号 HY11022),湖南工学院博士科研启动基金和湖南省重点学科建设项目。

** 通讯联系人, E-mail:luojianxin392@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12023

升温速率 20 K/min, 氮气流量为 50 mL/min; 紫外-可见吸收光谱由 Shimadzu 型紫外光谱仪测定; 光致发光光谱由英国 Edinburgh 公司 FLS-920 型光谱仪测定; 荧光寿命用 FLS 920 光谱仪采用时间相关单光子数法测定。

1.2 单体 $\text{ErQ}_2(\text{HEMA-CH}_2\text{-Q})$ 的合成

根据参考文献[10], 将 1 mmol 的 ErCl_3 用一定量的甲醇溶解, 然后逐渐滴入到 2 mmol 的 8-羟基喹啉甲醇溶液中, 并加入适量的水, 在 65℃ 下搅拌反应 12 h. 冷却至室温后, 再加入适量的水, 抽滤得到黄色粉末, 并分别用水和冷甲醇洗涤 3 次. 将黄色粉末用 10 mL 四氢呋喃/乙醇 ($V/V = 1:1$) 的混合溶剂溶解, 并加入 1 mmol 的 $\text{HEMA-CH}_2\text{-Q}$, 继续反应 24 h. 用三乙胺调节 pH 至 7, 浓缩后加入大量石油醚, 有黄色沉淀析出. 离心后抽滤, 并分别用无水乙醇和石油醚洗涤 3 次. 沉淀物真空 40 ~ 50℃ 干燥 24 h. 产率为 61.6%. FTIR (KBr pellet, cm^{-1}): 3440, 3102, 2971, 2927, 2861, 1718, 1612, 1577, 1540, 1508, 1469, 1413, 1378, 1355, 1313, 1247, 1187, 1139, 1089, 935, 848, 786, 719, 684, 644, 584. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{ErN}_3\text{O}_6$ 元素分析计算值 (wt%): C 55.05, H 3.80, N 5.66, Er 22.55. 实验值: C 55.46, H 3.97, N 5.47, Er 22.07.

1.3 高分子铈络合物 PCzErQ_3 的合成

分别称取一定量的 $\text{ErQ}_2(\text{HEMA-CH}_2\text{-Q})$ 、NVK 和 AIBN 加入到单口烧瓶中, 抽真空-充氮气反复操作 3 次, 除去反应瓶中的空气和水. 然后用注射器抽取一定体积的无水四氢呋喃注入反应瓶. 待反应物完全溶解后, 在 60℃ 的油浴中反应 2 天. 反应产物用四氢呋喃溶解过滤, 滤液浓缩后用大量甲醇沉淀, 溶解-沉淀循环 3 次. 得到的固态产物用索氏提取器抽提 2 天 (丙酮为溶剂), 然后在 70℃ 下真空干燥 1 天. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 7.66, 6.90, 6.35, 4.86, 3.39, 3.13, 2.48, 1.61, 1.24, 1.00. FTIR (KBr pellet, cm^{-1}): 3455 ($-\text{OH}$), 3050 ($-\text{CH}_2$), 1726 ($\text{C}=\text{O}$), 1623 (aromatic), 1591 (pyridine ring), 1483, 1450 (aromatic), 1326 ($\text{C}-\text{N}$), 1261, 1218, 1157, 1097, 1022 ($\text{C}-\text{O}$), 923, 746, 721, 525, 420.

2 结果与讨论

2.1 高分子铈络合物的合成与结构表征

根据参考文献[10], 制备了二(8-羟基喹啉)氯化铈络合物 (ErQ_2Cl) 中间体. 在制备过程中,

混合溶剂的比例、溶液的浓度、滴加顺序、滴加速度和反应时间等对制备反应有较大的影响. 特别地, 适量水的加入, 可使主要反应产物为二配位的中间体 (ErQ_2Cl), 另外也含有一些一配位 (ErQCl_2) 和三配位 (ErQ_3) 的产物. 混合产物未经分离, 直接与 $\text{HEMA-CH}_2\text{-Q}$ 在室温下搅拌反应 24 h, 并用三乙胺调节反应液的 $\text{pH} = 7$, 促进配位反应的进行, 可生成目标单体 ($\text{ErQ}_2(\text{HEMA-CH}_2\text{-Q})$) 和一些副产物 ($\text{ErQ}(\text{HEMA-CH}_2\text{-Q})_2$ 和 ErQ_3). 用元素分析和高效液相色谱分析表明目标单体的含量达到 90% 以上. 配位反应产物与 N -乙烯基喹唑啉以 4 种不同的摩尔比 (1/100, 2/100, 3/100, 5/100) 进行共聚反应, 得到了 4 种不同组分含量的高分子铈络合物 ($\text{PCzErQ}_3\text{-1}$, $\text{PCzErQ}_3\text{-2}$, $\text{PCzErQ}_3\text{-3}$, $\text{PCzErQ}_3\text{-5}$), 如表 1 所示. 配位反应产物中的 $\text{ErQ}(\text{HEMA-CH}_2\text{-Q})_2$ 与 N -乙烯基喹唑啉共聚易生成交联聚合物, 而 ErQ_3 不参与共聚反应, 均可以用溶解—过滤—沉淀法和抽提法除去, 得到高分子铈络合物 (PCzErQ_3), 如图 1 所示.

用络合滴定法测得了高分子铈络合物中铈离子的含量, 与理论计算含量比较接近, 如表 1 所示. GPC 测得高分子铈络合物的数均分子量在 9000 ~ 15000 之间, 分子量分布宽度为 2.16 ~ 2.46. 合成的高分子铈络合物均能溶于常用的有机溶剂, 如 THF、氯仿、甲苯、二甲苯、DMF 和 DMSO, 能通过溶液旋涂制备均匀的薄膜; 但是随着 8-羟基喹啉铈络合物含量的增加, 高分子铈络合物的溶解能力有所下降.

铈离子具有顺磁性, 因此未得到 8-羟基喹啉铈络合物单体的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱. 而高分子铈络合物中的铈离子含量比较低, 检测得到了核磁数据, 与高分子 AlQ_3 络合物的核磁数据相近^[15], 证明了高分子铈络合物的成功制备. 为了进一步验证单体和高分子铈络合物的结构, 用红外光谱对它们进行了研究. 单体和高分子铈络合物的红外光谱如图 2 所示. 单体的红外光谱中有 $\text{C}=\text{O}$ (1718 cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ (1612 cm^{-1}) 和 Er-O (584 cm^{-1}) 等化学键的伸缩振动峰, 说明目标单体 $\text{ErQ}_2(\text{HEMA-CH}_2\text{-Q})$ 已制备. 相对于单体的红外光谱, 高分子铈络合物的红外光谱在 721 和 746 cm^{-1} 处出现喹唑啉的特征峰^[16], 而 $\text{C}=\text{C}$ 键在 1612 cm^{-1} 的峰消失, 这些均说明制备了高分子铈络合物.

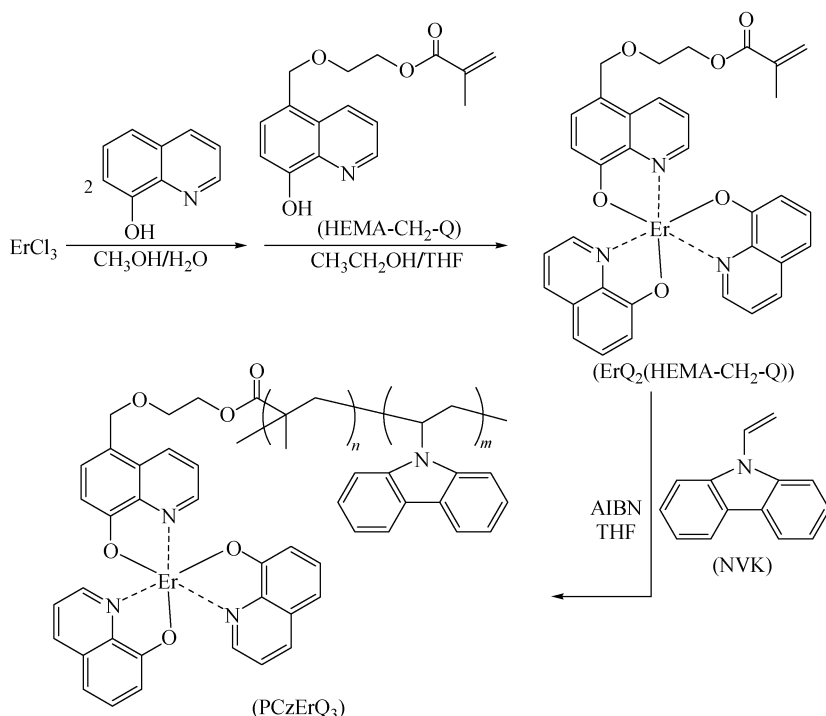
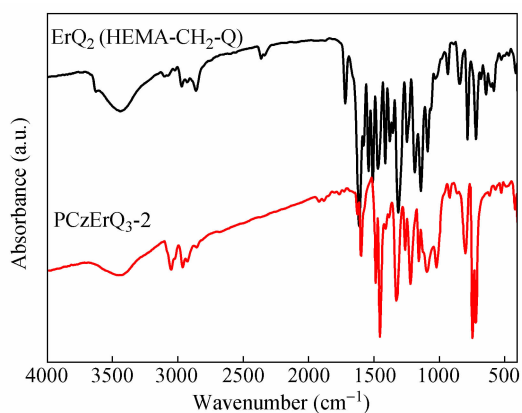


Fig. 1 Synthesis of the polymeric Er-complexes

Table 1 Polymerization condition and results, GPC data and thermal properties of the polymeric Er-complexes

Polymers	Feed ratio [Er]/[NVK]	Er (wt%)		M_n	PDI	T_g (°C)	T_d (°C)	R_w (%)
		Theoretical	Experimental					
PCzErQ ₃ -1	1/100	0.83	0.79	14600	2.16	210	375	0.92
PCzErQ ₃ -2	2/100	1.61	1.40	12800	2.46	212	373	1.61
PCzErQ ₃ -3	3/100	2.33	2.08	10900	2.32	212	374	2.40
PCzErQ ₃ -5	5/100	3.63	3.01	9500	2.38	213	373	3.48

Fig. 2 FTIR spectra of the monomer and the polymeric Er-complex (PCzErQ₃-2)

2.2 高分子铈络合物的性能研究

2.2.1 热性能

用 DSC 和 TGA 测得不同组分含量的高分子铈络合物的热性能, 如表 1 所示. 高分子铈络合物

的玻璃化转变温度 (T_g) 在 210°C 附近; 随着 8-羟基喹啉铈络合物含量的增加, 玻璃化转变温度 (T_g) 有所提高. 高分子铈络合物 5% 的热失重温度 T_d 约为 373°C, 表明高分子铈络合物具有较好的热稳定性. 热分解残留物为 Er_2O_3 , 经计算发现残留物百分含量 (R_w) 与高分子铈络合物中的铈离子含量相吻合.

2.2.2 紫外-可见吸收性能

图 3 为单体、PVK 和高分子铈络合物 (PCzErQ₃-2) 的紫外-可见吸收光谱. 单体在 200 ~ 500 nm 间有 2 个主要的吸收峰: 265 nm 处的吸收峰为喹啉的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的, 375 nm 处的吸收峰为金属喹啉的 $n-\pi^*$ 特征吸收峰. PVK 和高分子铈络合物在 200 ~ 500 nm 间均有 5 个明显的喹啉特征峰: 其中 3 个较强的吸收峰 238, 261 和 294 nm 分别对应于喹啉的 $^1A \rightarrow ^1C_u$, $^1A \rightarrow ^1B_u$ 和 $^1A \rightarrow ^1L_u$ 转变; 2 个肩峰 330 和 344 nm 为喹啉的 $^1A \rightarrow$

1L_b 转变吸收峰. 由于 8-羟基喹啉铈络合物的含量比较低, 高分子铈络合物中的金属喹啉在 263 和 320 nm 处的特征峰比较弱, 被咪唑的特征峰所覆盖. 尽管如此, 相对于 PVK, 高分子铈络合物在 380 nm 处金属喹啉的特征吸收还是比较明显, 进一步说明了高分子铈络合物的制备.

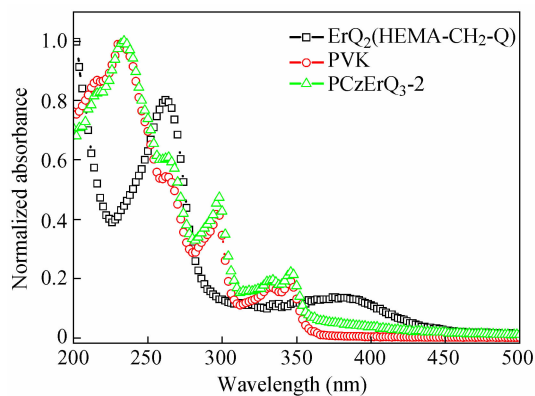


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of the monomer, PVK and the polymeric Er-complex (PCzErQ₃-2)

2.2.3 光致发光性能

高分子铈络合物 (PCzErQ₃-2) 的光致发光光谱如图 4 所示. 激发峰延伸到 500 nm; 390 nm 处的激发峰对应于金属喹啉的特征吸收, 说明了该

高分子铈络合物主要是通过 8-羟基喹啉敏化铈离子发光. 分别用 300, 345 和 390 nm 等不同波长的光激发, 高分子铈络合物均发射铈离子的特征近红外光 (1525 nm), 咪唑和金属喹啉的特征发射峰强度较弱. 这可能是因为, PVK 中的咪唑作为光捕获基团将吸收的能量传递给 8-羟基喹啉, 然后传递给铈离子, 敏化铈离子发射其特征的近红外光. 另外, 该高分子铈络合物的近红外发射光谱具有较大的半峰宽 (FWHM > 90 nm), 有利于它在光放大、光通讯领域的应用.

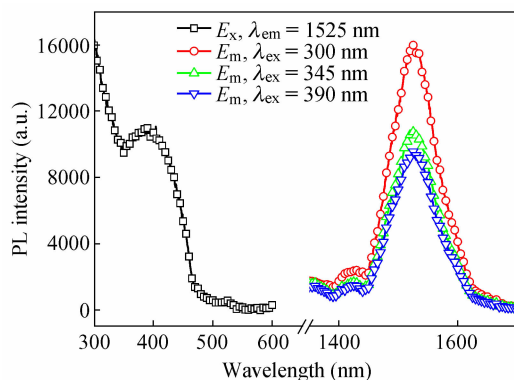


Fig. 4 PL excitation and emission spectra of the polymeric Er-complex (PCzErQ₃-2)

Table 2 PL properties of the monomer and the polymeric Er-complexes ($\lambda_{ex} = 390$ nm)

Complexes	λ_{em}/I (nm/a. u.)			τ_1/α_1 ($\mu\text{s}/\%$)	τ_2/α_2 ($\mu\text{s}/\%$)	$\langle \tau \rangle$ (μs)	ϕ (%)	
ErQ ₂ (HEMA-CH ₂ -Q)	405/0.00	433/0.00	520/0.00	1525/1.00	2.13/82.1	6.56/17.9	2.92	0.021
PCzErQ ₃ -1	405/0.10	433/0.11	520/0.01	1525/1.00	2.41/80.3	9.83/19.7	3.87	0.028
PCzErQ ₃ -2	405/0.05	433/0.05	520/0.00	1525/1.00	2.05/68.4	10.09/31.6	4.59	0.033
PCzErQ ₃ -3	405/0.03	433/0.03	520/0.00	1525/1.00	2.39/71.8	10.84/28.2	4.77	0.034
PCzErQ ₃ -5	405/0.01	433/0.01	520/0.00	1525/1.00	2.15/72.0	11.73/28.0	4.83	0.035

I : Normalized PL emission intensity

如表 2 所示, 用 390 nm 的光激发, 不同组分含量的高分子铈络合物固体粉末均能发射较强的近红外光 ($\lambda_{em} = 1525$ nm); 而咪唑和金属喹啉的特征发射峰 (405, 433 和 520 nm) 比较弱, 并且随着 8-羟基喹啉铈络合物含量的增加, 这些发射峰减弱直至消失. 另外, 荧光寿命测定表明, 每个高分子铈络合物发射的近红外光均有 2 个寿命值 τ_1 和 τ_2 , 根据具体的数值和所占的百分比 (α_1 和 α_2) 计算得到平均寿命 $\langle \tau \rangle$, 如表 2 所示. 这些平均寿命均比铈离子在无机掺杂晶格中的寿命要短 (100 ~ 1000 μs), 这是因为在 8-羟基喹啉铈络合物中有 O—H 和 C—H 等化学键. 这些键的振动造成了铈离子激发态的失活, 这种振动失活的能量在近红外区, 因此对近红外发光的影响更加明显. 根

据公式 $\phi = \langle \tau \rangle / \tau_R$ (τ_R 为铈离子在硅基体中的荧光寿命值, $\tau_R = 14$ ms), 由平均寿命值可以计算得到不同组分含量的高分子铈络合物的近红外发光效率, 高于一般的有机小分子铈络合物的近红外发光效率^[17], 如表 2 所示. 随着 8-羟基喹啉铈络合物含量的增加, 高分子铈络合物的荧光寿命延长, 近红外发光效率增加. 这可能是因为 8-羟基喹啉铈络合物含量的增加, 提高了咪唑向铈离子间的能量传递效率. 由表 2 还可以看出, 高分子铈络合物的近红外发光效率和寿命均高于单体 ErQ₂ (HEMA-CH₂-Q), 证明了咪唑的光捕获功能.

3 结论

本文采用自由基共聚法合成了一种新型的高

分子钬络合物:含有 8-羟基喹啉钬络合物单元和 *N*-乙炔基吡啶单元. 其中 8-羟基喹啉为配位基团,吡啶为光捕获基团,钬离子为发光中心. 用不同波长的紫外光激发,该高分子钬络合物均能发射钬离子的特征近红外光,具有较高的近红外发光效率和寿命;特别地,其近红外发射光谱具有较

大的半峰宽,在光通讯等领域具有较大的应用前景.

致谢 感谢中科院广州化学研究所吕满庚对本工作的指导与帮助;感谢中山大学化学化工学院黄滨在近红外发光性能测试方面提供的帮助.

REFERENCES

- 1 Sun L N, Zhang H J, Fu L S, Liu F Y, Meng Q G, Peng C Y, Yu J B. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(6):1041 ~ 1048
- 2 Thompson J, Blyth R I R, Gigli G, Cingolani R. *Adv Funct Mater*, 2004, 14:979 ~ 984
- 3 Uh H, Petoud S. *CR Chim*, 2010;13(6-7):668 ~ 680
- 4 Artizzu F, Marchio L, Mercuri M L, Pilia L, Serpe A, Quochi F, Orru R, Cordella F, Saba M, Mura A, Bongiovanni G, Deplano P. *Adv Funct Mater*, 2007, 17:2365 ~ 2376
- 5 Katkova M A, Kurskii Y A, Fukin G K, Averyushkin A S, Artamonov A N, Vitukhnovsky A G, Bochkarev M N. *Inorg Chim Acta*, 2005, 358(13):3625 ~ 3632
- 6 Artizzu F, Deplano P, Marchio L, Mercuri M L, Pilia L, Serpe A, Quochi F, Orru R, Cordella F, Meinardi F, Tubino R, Mura A, Bongiovanni G. *Inorg Chem*, 2005, 44(4):840 ~ 842
- 7 Comby S, Imbert D, Vandevyver C, Bünzli J C G. *Chem Eur J*, 2007, 13(3):936 ~ 944
- 8 Van Deun R, Fias P, Nockemann P, Schepers A, Parac-Vogt T N, Van Hecke K, Van Meervelt L, Binnemans K. *Inorg Chem*, 2004, 43(26):8461 ~ 8469
- 9 Sun L N, Zhang Y, Yu J B, Yu S Y, Dang S, Peng C Y, Zhang H J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 115:535 ~ 540
- 10 Sun L N, Zhang H J, Yu J B, Yu S Y, Peng C Y, Dang S, Guo X M, Feng J. *Langmuir*, 2008, 24:5500 ~ 5507
- 11 Sun L N, Dang S, Yu J B, Feng J, Shi L Y, Zhang H J. *J Phys Chem B*, 2010, 114:16393 ~ 16397
- 12 Suzuki H, Hattori Y, Iizuka T, Yuzawa K, Matsumoto N. *Thin Solids Films*, 2003, 438-439:288 ~ 293
- 13 Suzuki H. *J Photochem Photobio A:Chem*, 2004, 166(1-3):155 ~ 161
- 14 Mei Q B, Du N Y, Lu M G. *Eur Polym J*, 2007, 43:2380 ~ 2386
- 15 Luo J X, Yang C L, Zheng J, Ma J Y, Liang L Y, Lu M G. *Eur Polym J*, 2011, 47:385 ~ 393
- 16 Wainwright M, Griffiths J, Guthrie J T, Gates A P, Murry D E. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44:1179 ~ 1186
- 17 Hebbink G A, Reinhoudt D N, van Veggel F C J M. *Eur J Org Chem*, 2001, 21:4101 ~ 4106

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEAR-INFRARED LUMINESCENT POLYMERIC ERBIUM-COMPLEXES

Chun-yan Zhang, Jian-xin Luo

(Department of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002)

Abstract A monomer (ErQ_2 (HEMA-CH₂-Q)) containing 8-hydroxyquinoline erbium complex was synthesized by two-step coordination reaction. First, a methanol solution of ErCl_3 was added to a methanol solution of 8-hydroxyquinoline under stirring with the molar ratio of Er^{3+}/HQ being 1:2 to obtain ErQ_2Cl . Secondly, ErQ_2Cl was coordinated with 5-(2-methacryloyloxyethyl)oxymethyl-8-quinolinol (HEMA-CH₂-Q). Thereafter, novel polymeric Er-complexes were prepared by free radical copolymerization of the monomer and *N*-vinylcarbazole (NVK). The structure and the properties of the polymeric Er-complexes were studied by elemental analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), UV-Vis absorption spectra, photoluminescence (PL) spectra and PL lifetime. The polymeric Er-complexes involve 8-hydroxyquinoline erbium complex moieties and NVK segments, exhibiting good solubility in a wide range of organic solvents and excellent thermal stability. The glass transition temperature (T_g) and the temperature of 5% weight loss (T_d) for the polymeric Er-complexes were around 210°C and 373°C, respectively. The number average molecular weight of the polymeric Er-complexes was 9000 ~ 15000. Excited with UV light of different wavelengths (300, 345 and 390 nm), the polymeric Er-complex emitted the characteristic near-infrared (NIR)-light of Er^{III} ions. The result indicates that the energy absorbed by carbazole (light-harvesting group) was transferred to 8-hydroxyquinoline (coordinate group), where it is finally transferred to Er^{III} ion. In addition, the full width at half maximum (FWHM) in the PL emission spectra of the copolymers was above 90 nm, which enabled a wide gain bandwidth for optical amplification.

Keywords Erbium, 8-Hydroxyquinoline, *N*-vinylcarbazole, Near-infrared luminescence, Polymer