

Luminescent Materials of Rare Earth Organic Carboxylic Acid Complexes

Huan He¹, Longshan Li², Yunhua Huang², Ruilan Zhao¹, Junfeng Li^{1,3}

¹College of Materials, Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

²Sichuan Konkasnow New Material Co., Ltd., Ya'an Sichuan

³Institute of Materials Science & Technology, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

Email: hhcdut@126.com, lijunfeng@cdut.cn

Received: Dec. 18th, 2017; accepted: Jan. 5th, 2018; published: Jan. 25th, 2018

Abstract

Rare earth organic carboxylic acid complexes have been the attractive research field all the time and have obtained remarkable progress owing to their high stability, hypotoxicity, excellent biocompatibility and luminous properties. In this paper, the research achievements about the luminescent materials of rare earth organic carboxylic acid complexes in recent years had been collected. Furthermore, the factors of rare earth organic carboxylic acid complexes, which were the luminous mechanism, synthesized methods, influence factors of luminescent properties and application areas of luminescent materials, were summarized and analyzed. And on top of that, the future development inclination of the luminescent materials of rare earth organic carboxylic acid complexes is also forecasted in this study.

Keywords

Rare Earth, Organic Carboxylic Acid, Complex, Luminescence

稀土有机羧酸配合物体系发光材料

何欢¹, 李龙山², 黄云华², 赵瑞兰¹, 李峻峰^{1,3}

¹成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都

²四川贡嘎雪新材料股份有限公司, 四川 雅安

³成都理工大学 材料科学技术研究所, 四川 成都

Email: hhcdut@126.com, lijunfeng@cdut.cn

收稿日期: 2017年12月18日; 录用日期: 2018年1月5日; 发布日期: 2018年1月25日

摘要

基于稀土有机羧酸配合物高稳定性、低毒性、生物相容性及优异的发光性, 与其相关的研究近年来成为一

个比较热门的领域,并且取得了令人瞩目的进展。本论文综述了近年来关于稀土有机羧酸配合物体系发光材料的主要科研成果,对稀土有机羧酸配合物发光材料的合成方法、发光机理、发光的影响因素及材料的应用领域进行了总结与分析,并在此基础上对稀土有机羧酸配合物发光材料的未来发展趋势做出了展望。

关键词

稀土, 有机羧酸, 配合物, 发光

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀土离子具有独特的电子层结构,其基态与激发态都为 $4f^n$ 电子构型,在能量传递过程中由于 f^n 轨道被外层的 s 和 p 轨道屏蔽,来自 f^n 组态的能级跃迁就会呈现一系列线状谱带(其中 $f-f$ 跃迁呈现窄的线状谱带, $f-d$ 跃迁呈现宽的线状谱带),且激发态具有相对长的寿命和高的量子效率, $4f$ 电子可任意分布在 7 个 $4f$ 轨道之间而产生各种光谱项和能级,发射紫外、可见光到红外光区的各种波长的电磁辐射,这些是稀土离子发光的独特优势。但直接使用稀土盐类或氧化物会使发光效果不稳定,因为稀土涉及到的 $4f$ 层间的 $f-f$ 跃迁是宇称禁戒的,跃迁过程中引起的紫外光区(200~400 nm)的消光系数很小,对紫外光吸收弱,导致稀土离子发光效率较低,所以在发光材料中稀土离子大多是以掺杂或配位的形式发挥作用。[1] [2] [3]

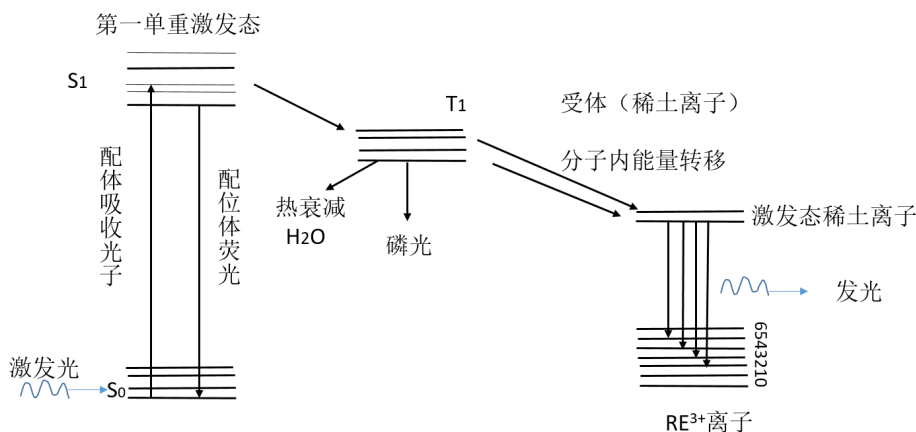
有机羧酸配体在紫外光区的吸收系数高,若其三重激发态能级与稀土离子激发态能级相匹配,则能有效地将激发态能量通过无辐射跃迁转移给稀土离子的发射态,从而敏化稀土离子的发光,弥补了稀土离子在紫外和可见光区的吸收系数很低的缺陷[4] [5] [6]。此外,以有机羧酸为配体的稀土有机羧酸配合物,其发光兼具稀土离子的色纯度高和稀土有机羧酸配合物所需激发能量低、荧光效率高的特点[7] [8] [9]。基于以上优点,稀土有机羧酸配合物发光材料引起了研究人员关注,一些典型的研究如:6-对氯苯胺羧基 2-吡啶羧酸铈配合物[10]、稀土有机羧酸配合物-柠檬酸铈或柠檬酸铽[11]等不断被报道。

目前的研究结果显示,有机羧酸配体与稀土离子配位可表现出有机羧酸配体的高稳定性、低毒性、生物相容性及优异的发光性,因此对稀土有机羧酸配合物的研究具有重要的理论意义和应用价值,有必要对已有研究成果进行总结和展望,为人们探索新的发光材料体系提供新的选择。本论文回顾了近年来稀土有机羧酸配合物所取得的主要成果,对稀土有机羧酸配合物的发光机理、合成方法及其发光性能的影响因素等的研究现状进行总结,并对稀土有机羧酸配合物体系的发展趋势做出展望。

2. 稀土有机羧酸配合物的发光机理

稀土有机羧酸配合物分子内部能量传递机理一直是光致发光配合物研究中的热点问题。尽管提出了各种理论,但大多数科研工作者还是倾向于下面的理论解释:稀土有机羧酸配合物的荧光主要是配合物受激发通过振动耦合或其它途径将吸收的能量部分传递给发光中心离子而使其发出特征荧光,稀土离子这种发光现象称为“稀土敏化发光”。主要是镧系中部的几种元素,如 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Dy^{3+} 的配合物容易发生这种现象,这种配体敏化中心离子发光的效应称为 Antenna 效应,如图 1 所示[12] [13]。Antenna 效应实际上是一个涉及能量吸收和发射的光转化过程,在实际情况中,由于各种因素影响其能量传递过程会比这模型更加复杂。

根据图 1 的 Antenna 效应模型,按照稀土羧酸配合物分子内能量传递机制,其发光过程可描述为:



图中 S_0 —配体基态； S_1 —激发单重态； T_1 —激发三重态； $0-6$ —稀土离子能级

Figure 1. Schematic diagram of Antenna effect [14]

图 1. Antenna 效应示意图[14]

首先配体吸收紫外光后进行 $\pi \rightarrow \pi^*$ 或 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，电子由基态 S_0 跃迁到最低激发单重态 S_1 ；再经系间窜越至激发三重态 T_1 ；接着通过键的振动耦合或其它途径由最低激发三重态 T_1 向稀土离子振动态能级进行能量转移，稀土离子的基态电子受激发跃迁至激发态；电子由激发态能级回到基态时，发射稀土离子的特征荧光。

3. 稀土有机羧酸配合物合成方法

目前已报道的制备稀土有机羧酸配合物的方法主要有溶胶-凝胶法、低温固相法、溶剂热法及化学共沉淀法等。

溶胶-凝胶法(Sol-Gel)是指将有机羧酸(或有机羧酸盐)与稀土化合物混合在水或者乙醇溶液中进行水解或者醇解反应，反应产物在溶液中形成透明的溶胶体系，经过干燥变为凝胶，再经进一步干燥转化为最终所得的产物[15]。Meng QG 等[16]在室温下以苯甲酸为配体制备合成了苯甲酸铈溶胶，将溶胶分散在旋转石英玻璃基板干燥得到胶凝，进一步干燥得到苯甲酸铈配合物，显示铈离子的特征荧光。Cunjiri Xu 等[17]采用溶胶-凝胶法以水杨酸、邻菲咯啉为配体，合成了 $\text{Sm}(\text{sal})_3(\text{phen})$ 的三元配合物，显示 Sm^{3+} 的特征荧光。该方法的优点是工艺过程温度低、产物化学均匀性好，可对配合物的粒度进行有效控制，缺点是处理周期长，过程中容易引入杂质。

低温固相法是指有机羧酸和稀土化合物在室温或近室温条件下进行的固-固相的化学反应，该方法可以合成高温下热力学不稳定的稀土有机羧酸配合物，但存在反应不充分，反应粒度不可控等缺点[18]。李文先等人[19]采用低温固相法以苯基羟基乙酸与氯化铈为原料，混合研磨后于 55°C 反应 6 h，洗涤、干燥，得到苯基羟基乙酸铈配合物。次年，李文先等人[20]又以 1-萘甲酸、苯甲酸、苯乙酸为配体采用低温固相反应合成了三种羧酸铈配合物。

溶剂热法是指密闭体系如高压釜内，以有机物或水溶媒为溶剂，在一定的温度和压力下进行反应的一种合成方法[21]，其中以水为溶剂的又可称为水热法[22]。Wenhua Zhu 等人[23]将 3,5-二硝基苯甲酸、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、三乙胺和 H_2O 混合于高压反应釜中，水热 150°C 反应 3 天，冷却至室温，得到 $[\text{Y}(\text{3,5-DNBz})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ 二元稀土羧酸配合物。Zhaohao Li 等人[24]将苯并三唑-5-羧酸， $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，乙腈和去离子水的混合溶液密封在聚四氟乙烯内胆的不锈钢容器中，在自生压力下 160°C 反应 3 天，冷却至室温，得到浅黄色棱形单晶配合物。叶红梅等[25]将 2,4-二氯苯甲酸和 1,10-邻菲咯啉的乙醇溶液混合倒入盛有 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的高压釜中， $100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 反应一周以上，得到 $[\text{Nd}(\text{2,4-DCIBA})_3\text{phen}]_2$ ，形状

规则的淡紫色晶体。溶剂热法优点是合成过程中系统是处于密闭状态,充分保证了产物的纯度,避免了反应过程反应物的流失。但以有机物为溶剂合成的稀土有机羧酸配合物具有生产成本低、有机溶剂不易去除、对环境有污染等缺点。

共沉淀法是现阶段配合物合成中应用较多的一种方法,其主要过程为:在有机羧酸和稀土化合物的混合溶液中加入沉淀剂,使稀土有机羧酸配合物前驱体沉淀出来,再经过滤、洗涤、干燥,得到产物的一种合成方法[26]。胡丽等以均苯三甲酸、苯六甲酸和 1,2,3,4,5,6-环己六甲酸为配体,氢氧化钠为沉淀剂,合成了三种 Nd(III)的二元羧酸配合物,其发射谱均有位于近红外区的三个带状谱带,对应于 Nd^{3+} 离子的特征跃迁[27]。M.E.de Mesquita 等将 pya 的乙醇溶液加入到 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ 的乙醇溶液中,通过稀释的 NaOH 乙醇溶液沉淀,过滤、洗涤、干燥得到 $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配合物,且发射明亮的红光[28]。共沉淀法优点在于低温下可直接制备高分散、化学均匀性好、纯度高的产物,但产率不高且产物的形貌难以控制。

4. 稀土有机羧酸配合物发光的影响因素

稀土有机配合物发光性能,主要受配合物结构、配体取代基、协同配体及惰性稀土引入等诸多因素的影响。

4.1. 配合物结构对配合物发光效率的影响

配合物的结构与光致发光性质之间具有很强烈的关系。配合物的共轭平面和刚性结构程度越大,配合物的结构越稳定,则配合物的发光效率越高[29]。文献[30]中 8-羟基喹啉本身荧光很弱,几乎可以认为不发光,但其与稀土配位形成的螯合物具有很强的荧光,这是由于配合物的共轭平面和刚性结构增加所致。配合物的共轭体系越大,离域 π 电子越容易被激发,荧光较容易产生,使其 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带向长波方向移动,且荧光强度往往也增强。

稀土羧酸配合物的发光很大程度又取决于配体与稀土离子的分子内能量传递效率,配体的三重态能级必须高于稀土离子的激发态能级才能发生能量共振传递,否则不会产生荧光[31][32]。Jing Zhang 等人[33]合成了一系列镝的三元羧酸配合物,如图 2 所示,其荧光光谱显示为 $\text{Dy}(\text{BA})_3\text{phen} > \text{Dy}_2(\text{SA})_3\text{phen}_2 > \text{Dy}(\text{AA})_3\text{phen}$,说明不同配体结构是影响稀土有机羧酸配合物发光性能的关键因素,改变配体三重态能级的高低及能级范围,从而改变传能的效率,使发光强度增大。文献[34]中,二元配合物 $\text{PSF}(\text{BA})_3\text{-Tb}^{3+}$ 发射出 Tb^{3+} 离子的非常强的特征荧光,而 $\text{PSF}(\text{NA})_3\text{-Tb}^{3+}$ 不发射 Tb^{3+} 离子的特征荧光,其荧光光谱如图 3 所示,表明配体 PSFBA 与 Tb^{3+} 可发射荧光能级的匹配度好,可以强烈地使 Tb^{3+} 离子敏化,而 $\text{PSF}(\text{NA})_3\text{-Tb}^{3+}$ 与 Tb^{3+} 可发射荧光能级匹配度相对较差。

因此在制备稀土有机羧酸配合物的时候需考虑配合物结构对配合物发光效率的影响,从而选择合适的配体及稀土离子,以达到制备高荧光性能的稀土羧酸配合物发光材料的目的。

4.2. 配体取代基对配合物发光效率的影响

有机羧酸配体具有不同取代基时,形成配合物的荧光强度有显著差异。一般来说,化合物共轭体系上有强给电子基团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等)时,荧光强度会在一定程度上增加,例如:如果在苯甲酸的苯环上引入羟基、甲基、卤素及硝基等取代基后,所合成的配合物就会有较好的溶解性及结晶性使得配合物发光强度增强[14],这是由于取代基的引入不同程度上增强了 π 电子共轭程度,使配位原子的电子云密度增加,增强了配体的配位能力,导致荧光增强。Baojiao Gao 等[35]以甲氧基苯甲酸聚苯乙烯 $\text{PS}(\text{MOBA})_3$ 、苯甲酸聚苯乙烯 $\text{PS}(\text{BA})_3$ 为配体合成了 $\text{PS}(\text{MOBA})_3\text{-Eu(III)}$ 与 $\text{PS}(\text{BA})_3\text{-Eu(III)}$ 配合物,其荧光光谱如图 4,结果显示 $\text{PS}(\text{MOBA})_3\text{-Eu(III)}$ 的荧光强度是 $\text{PS}(\text{BA})_3\text{-Eu(III)}$ 的近 5 倍,这是因为苯甲酸的苯环上引入了甲氧基,甲氧基与苯甲酸的 π 轨道之间的 $\text{p}-\pi$ 共轭效应使得甲氧基苯甲酸的三重态能

级显著降低, 甲氧基苯甲酸和 Eu^{3+} 的共振能级大大增强, 导致 $\text{PS}-(\text{MOBA})_3\text{-Eu(III)}$ 配合物的发光强度急

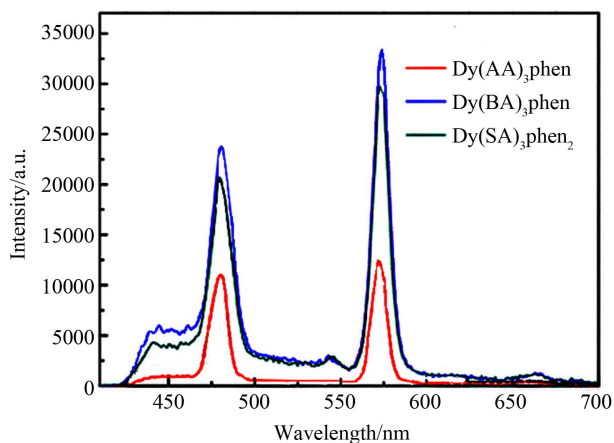


Figure 2. The fluorescence spectra of $\text{Dy}(\text{Lc})_3\text{phen}$ [33]

图 2. $\text{Dy}(\text{Lc})_3\text{phen}$ 的荧光光谱图[33]

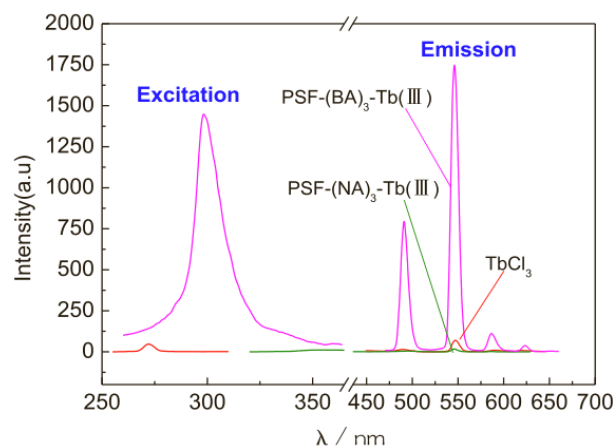


Figure 3. The fluorescence spectra of $\text{PSF}-(\text{NA}/\text{BA})_3\text{-Tb}^{3+}$ [34]

图 3. $\text{PSF}-(\text{NA}/\text{BA})_3\text{-Tb}^{3+}$ 的荧光光谱图[34]

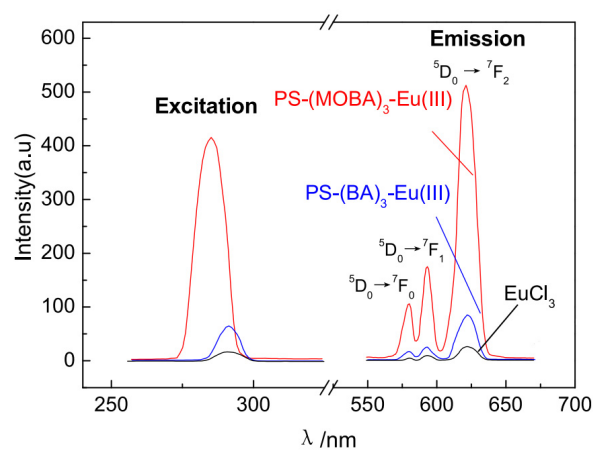


Figure 4. The fluorescence spectra of $\text{PS}-(\text{MOBA})_3\text{-Eu(III)}$ and $\text{PS}-(\text{BA})_3\text{-Eu(III)}$ [35]

图 4. $\text{PS}-(\text{MOBA})_3\text{-Eu(III)}$ 与 $\text{PS}-(\text{BA})_3\text{-Eu(III)}$ 的荧光光谱图[35]

剧增强。除取代基的电子效应之外, 取代基的空间位阻对荧光也有一定影响, 空间位阻增大会导致配合物的荧光强度减弱。

4.3. 协同配体对稀土离子发光效率的影响

以单一的羧酸作为配体制备合成的稀土羧酸配合物性能单一, 加上稀土离子趋于配位数 8~9 的高配位, 一种配体的稀土有机配合物的配位数往往达不到饱和, 因此常常引入第二配体作为协同试剂, 目前常见的第二配体有: 1,10-邻菲罗啉、2,2'-联吡啶、三苯基氧化膦等。第二配体一方面可以降低能量损失, 提高配合物的荧光效率; 另一方面满足了中心离子的配位数, 稳定配合物的结构, 改变中心离子的配位环境[36]。张瑞霞等[37]以芳香羧酸功能化的聚砜(PSFBA)、邻菲罗啉(Phen)和 Tb(III)配位, 分别制备了二元配合物 PSFBA-Tb(III)与三元配合物 PSFBA-Tb(III)-Phen。结果显示随着 Phen 比例的增加, PSF-(BA)₅-Tb(III)-(Phen)_m 的发光强度明显增加, 同时证实了邻菲罗啉的补充配位效应。位霄鹏等[38]以芳香羧酸功能化的聚苯乙烯 PSBA 与 Tb(III)离子配位, 并以 Phen 为第二配体, 合成了二元配合物 PS-(BA)₃-Tb(III)与三元配合物 PS-(BA)₁-Tb(III)-(Phen)₂ 及 PS-(BA)₁-Tb(III)-(Phen)₃, 荧光光谱如图 5, PS-(BA)₁-Tb(III)-(Phen)₂ 及 PS-(BA)₁-Tb(III)-(Phen)₃ 的荧光强度约 PS-(BA)₃-Tb(III)的五倍。通常与二元配合物相比, 在两种配基的协同配位作用下, 三元配合物能发射出更强的荧光。

4.4. 非荧光稀土离子对有机羧酸配合物发光效率的影响

以价格较低的非荧光稀土离子如 Gd³⁺、La³⁺、Y³⁺、Lu³⁺取代部分较昂贵的发光稀土离子形成异核稀土发光配合物, 不仅可降低发光材料的成本, 还可一定程度增强发光稀土离子的荧光强度[39] [40] [41]。当非荧光稀土离子(Y³⁺, La³⁺, Gd³⁺, Lu³⁺)引入形成掺杂配合物后, 由于 Lu³⁺、La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺的 4f 电子层处于全满、全空或半空的稳定状态, 最低激发态能级远远高于配体激发三重态能级, 使配体三重态能量难以传给非荧光稀土离子, 只能经桥联结构以电子交换相互作用的方式集中传递给中心发光稀土离子, 使发光稀土离子跃迁几率增加而荧光发射强度增强[42]。同时随掺杂比例的不同, 荧光强度改变的程度也不同。Cunguo Lin 等人[43]合成了 Tb-DNA(1), Tb-RNA(2), Tb-Gd-DNA(3)和 Tb-Gd-RNA(4), 其激发和发射光谱如图 6 所示, 图 6 中(1)和(2)的荧光非常弱, 然而当 Gd³⁺添加到 Tb-DNA 和 Tb-RNA 系统时, (3)和(4)的荧光强度明显增强。KONG Kai 等[44]合成了(1) Tb(pyca)(BDA)·2H₂O, (2) Tb_{0.6}La_{0.4}(pyca)(BDA)·2.5H₂O,

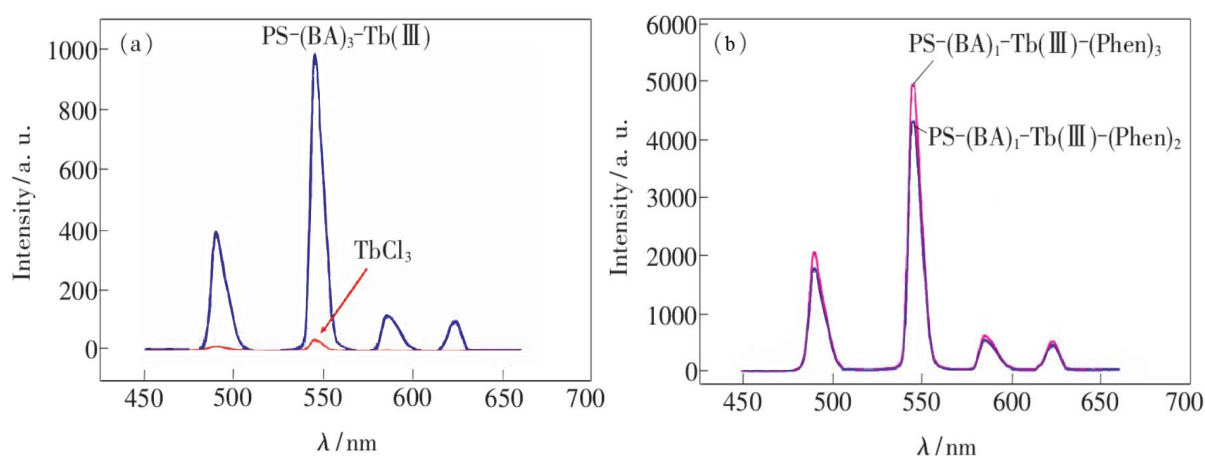


Figure 5. (a) The fluorescence spectra of PS-(BA)₃-Tb(III) complex; (b) The fluorescence spectra of PS-(BA)₁-Tb(III)-(Phen)₂ and PS-(BA)₁-Tb(III)-(Phen)₃ [38]

图 5. PS-(BA)₃-Tb(III) 配合物的荧光光谱; (b)三元配合物 PS-(BA)₁-Tb(III)-(Phen)₂、PS-(BA)₁-Tb(III)-(Phen)₃ 的荧光光谱图[38]

(3) $\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, (4) $\text{Tb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (5) $\text{Tb}_{0.7}\text{La}_{0.3}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, (6) $\text{Tb}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot \text{H}_2\text{O}$, 由图 7 可知, 掺杂的 La^{3+} , Y^{3+} 或 Gd^{3+} 离子不仅不影响 $\text{Tb}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的发射峰位置, 还显著增加了 $\text{Tb}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的发光强度。

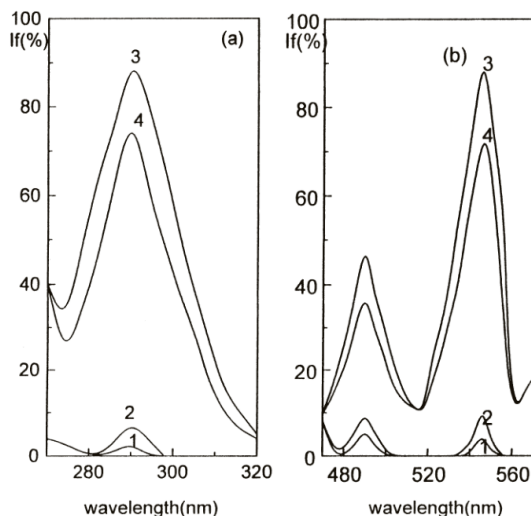


Figure 6. (a) Excitation and emission spectra of Tb-DNA (1), Tb-RNA (2), Tb-Gd-DNA (3) and Tb-Gd-RNA (4) [43]

图 6. (a)、(b)分别为 Tb-DNA(1), Tb-RNA(2), Tb-Gd-DNA(3), Tb-Gd-RNA(4)的激发和发射图谱[43]

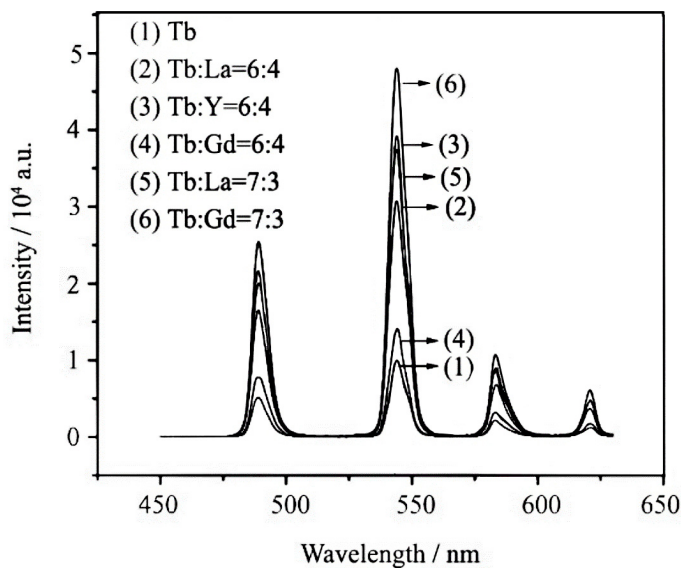


Figure 7. The fluorescence spectra of (1) $\text{Tb}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) $\text{Tb}_{0.6}\text{La}_{0.4}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, (4) $\text{Tb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (5) $\text{Tb}_{0.7}\text{La}_{0.3}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, (6) $\text{Tb}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot \text{H}_2\text{O}$ [44]

图 7. (1) $\text{Tb}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、(2) $\text{Tb}_{0.6}\text{La}_{0.4}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、(3) $\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、(4) $\text{Tb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、(5) $\text{Tb}_{0.7}\text{La}_{0.3}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、(6) $\text{Tb}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}(\text{pyca})(\text{BDA})\cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物的荧光光谱图[44]

5. 稀土有机羧酸配合物的应用

稀土离子因其特殊的 4f 电子层结构,使得稀土有机羧酸配合物拥有独特的光致发光性能,且具有发射半高宽较窄、斯托克位移较大(>200)、荧光寿命长等优点,因此其在很多领域都有着很好的应用效果。例如,稀土有机羧酸配合物因其较长的荧光寿命可以作为探针应用于时间分辨生物检测技术中,该技术自从 1983 年首次报道以来,已在各种领域得到应用,特别是在免疫检测及高通量筛选方面的研究已较为成熟[45] [46]。此外,稀土有机羧酸配合物在荧光光学传感器、生物成像技术、生物荧光探针技术等方面也都有很大的潜在应用价值。

6. 结果与展望

本论文回顾了近年来稀土有机羧酸配合物所取得的主要科研成果,并在此基础上综述了稀土有机羧酸配合物发光材料的发光机理、合成方法及发光的影响因素。

根据目前研究结果,要得到高荧光强度的稀土有机羧酸配合物,选择合适的有机羧酸配体、稀土离子和与之匹配的合成方法是必要的。目前有机羧酸配合物的主要合成方法有溶胶-凝胶法、低温固相法、溶剂热法及化学共沉淀法等,可根据有机羧酸配体与稀土离子种类和目标性产物进行合成方法选择。在稀土有机羧酸配合物的制备中还需要考虑配合物结构、配体取代基、协同配体、惰性稀土离子等对配合物荧光性的影响。

在稀土有机羧酸配合物发光的影响因素中,首先,配合物的结构是影响稀土有机羧酸配合物发光性能的重要因素之一,而芳香羧酸具有独特的六元环结构以及芳香羧酸对稀土离子的配位和敏化的双重功能,使得稀土芳香羧酸配合物发光材料将具有很大的研究价值;其次,在配体中引入-OH、-OR、-NH₂等强给电子基团,荧光强度会在一定程度上增加;此外,有机高分子配体具有较好的机械性能和易加工成型等特点,在配体中键入羧基形成高分子有机羧酸配体,制备具有优异性能的键合型高分子稀土有机羧酸配合物也是一个很好的发展方向。

对于稀土的选择来说,以惰性稀土或者廉价稀土作为中间过渡介质,不同稀土离子之间形成能量传递,可在控制成本的前提下提高有机羧酸配体到发光中心的能量传递效率,进而提高有机羧酸配合物发光效率。

基金项目

四川省科技厅攀西战略资源创新开发专项招标项目(CDWA2016ZC3-1)。四川省科技支撑计划项目(2015GZ0054)。

参考文献 (References)

- [1] Huang, X.Y., Guo, H. and Li, B. (2017) Eu³⁺-activated Na₂Gd(PO₄)(MoO₄): A Novel High-Brightness Red-Emitting Phosphor with High Color Purity and Quantum Efficiency for White Light-Emitting Diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, **720**, 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.251>
- [2] Wang, Y.X., Huang, L.J., Tang, J.G., et al. (2017) Melt Spinning Fibers of Isotactic Polypropylene Doped with Long-Lifetime Luminescent Inorganic-Organic SiO₂-Eu³⁺ Hybrid Nanoparticles. *Materials Letters*, **204**, 31-34. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.122>
- [3] Yin, S.H., Wu, W.Y., Li, S.W., et al. (2015) Ultraviolet and Infrared Spectral Properties of Rare Earth-Lactic Acid Complex. *Chinese Rare Earths*, **36**, 122-125.
- [4] Gu, Q.Y., Ma, M.H., Zeng, Q.Q., et al. (2017) Syntheses, Structure and Photoluminescence Property of the Layered Europium Hydroxide Composites Intercalated with Benzimidazole-5-Carboxylic Acid. *Inorganica Chimica Acta*, **464**, 132-136. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.05.016>
- [5] Takeshi, O., Hirokazu, N. and Mikiya, T. (2016) Adsorption Mechanism of Rare Earth Elements by Adsorbents with

- Diglycolamic Acid Ligands. *Hydrometallurgy*, **163**, 156-160. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.04.002>
- [6] Li, W.X., Guo, F., Zeng, Y.S., *et al.* (2014) Synthesis and Luminescence Properties of Two Novel Europium (III) Perchlorate Complexes with Bis(benzylsulfinyl)methane and 1,10-Phenanthroline. *Journal of Luminescence*, **153**, 421-429. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.038>
- [7] Tang, H.L., Yang, J., Zhong, J.C., *et al.* (2011) Synthesis and Dielectric Properties of Polyarylene Ether Nitriles with High Thermal Stability and High Mechanical Strength. *Materials Letters*, **65**, 2758-2761. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.007>
- [8] Choppin, G.R. and Peterman, D.R. (1998) Applications of Lanthanide Luminescence Spectroscopy to Solution Studies of Coordination Chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, **174**, 283-299. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00125-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00125-8)
- [9] Gao, B.J., Fang, L. and Men, J.Y., (2012) Studies on Preparation, Structure and Fluorescence Emission of Polymer-Rare Earth Complexes Composed of Aryl Carboxylic Acid-Functionalized Polystyrene and Tb(III) Ion. *Polymer*, **53**, 4709-4717. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.07.059>
- [10] An, B.L., Shi, J.X., Wong, W.K., *et al.* (2002) Synthesis and Luminescence of a Novel Conjugated Europium Complex with 6-Parachloroaniline Carbonyl 2-Pyridine Carboxylic Acid. *Journal of Luminescence*, **99**, 155-160. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00332-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00332-0)
- [11] Liu, S.G., Liu, W., Zuo, J.L., *et al.* (2005) Synthesis, Structure and Luminescent Properties of Lanthanide(III) Polymeric Complexes Constructed by Citric Acid. *Inorganic Chemistry Communications*, **8**, 328-330. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2005.01.006>
- [12] Wang, Q.M. and Yan, B. (2006) Designing a Family of Luminescent Hybrid Materials by 3-(triethoxysilyl)-propyl Isocyanate Grafted 2-Hydroxynicotinic Acid Bridge Molecules. *Journal of Organometallic Chemistry*, **691**, 3567-3573. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.12.061>
- [13] Sabbatton, N., Grardigle, M. and Lehn, J.M. (2005) Luminescent Lanthanide Complexes as Photochemical Supramolecular Devices. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**, 2047-2056.
- [14] 宋佳. 苯甲酸对位取代基对稀土配合物荧光性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2008.
- [15] Li, Y. and Yan, B. (2009) Photophysical Properties of Lanthanide Hybrids Covalently Bonded to Functionalized MCM-41 by Modified Aromatic Carboxylic Acids. *Journal of Fluorescence*, **19**, 191-201. <https://doi.org/10.1007/s10895-008-0402-6>
- [16] Meng, Q.G., Fu, L.S., Zhang, H.J., *et al.* (2002) Preparation and Characterization of Novel Luminescent Sol-Gel Films Containing a Re^{3+} Carboxylic Acid Complex. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **24**, 131-137. <https://doi.org/10.1023/A:1015291709600>
- [17] Xu, C. (2006) Luminescent and Thermal Properties of Sm^{3+} Complex with Salicylate and *o*-Phenanthroline Incorporated in Silica Matrix. *Journal of Rare Earths*, **24**, 429-433. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(06\)60137-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(06)60137-3)
- [18] Li, Y., Pan, W.C., Hong, P.Z., *et al.* (2014) Synthesis, Crystal Structure, and Third-Order Non-Linear Optical Properties of a New Cd(II) Polymer Constructed from Pyrazine-2-Carboxylic Acid. *Journal of Coordination Chemistry*, **67**, 2630-2642. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.950572>
- [19] 李文先, 张瑞平, 郭磊, 等. 铽与两种不同结构羧酸配合物的低温固相合成及发光性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(7): 1279-1282.
- [20] 李文先, 张瑞平, 郭磊, 等. 铕与三种不同结构羧酸配合物的低温固相合成及发光性能研究[J]. 稀土, 2008, 29(5): 1-5.
- [21] Song, J.F., Jia, Y.Y., Zhou, R.S., *et al.* (2017) Six New Coordination Compounds Based on Rigid 5-(3-Carboxy-Phenyl)-Pyridine-2-Carboxylic Acid: Synthesis, Structural Variations and Properties. *RSC Advances*, **7**, 7217-7226. <https://doi.org/10.1039/C6RA26966D>
- [22] Liu, C.B., Li, Q., Wang, X., *et al.* (2014) A Series of Lanthanide (III) Coordination Polymers Derived via *In Situ* Hydrothermal Decarboxylation of Quinoline-2,3-Dicarboxylic Acid. *Inorganic Chemistry Communications*, **39**, 56-60. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.10.050>
- [23] Sun, Y.L., Feng, Y., Guo, N., *et al.* (2016) A Novel Europium Coordination Polymer Based on Mixed Carboxylic Acid Ligands: Synthesis, Structure and Luminescence. *Inorganic Chemistry Communications*, **67**, 90-94. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.03.006>
- [24] Li, Z.H., Xue, L.P., Zhao, B.T., *et al.* (2012) 2D Lanthanide-Organic Frameworks Constructed from Lanthanide Acetate Skeletons and Benzotriazole-5-Carboxylic Acid Connectors: Synthesis, Structure, Luminescence and Magnetic Properties. *CrysEngComm*, **14**, 8485-8491. <https://doi.org/10.1039/c2ce25927c>
- [25] 叶红梅. 稀土芳香羧酸配合物的合成、晶体结构、热分解反应动力学的研究[D]: [硕士学位论文]. 河北: 河北师

范大学, 2009.

- [26] Singh, A., Bezuidenhout, M., Walsh, N., *et al.* (2016) Functionalization of Emissive Conjugated Polymer Nanoparticles by Coprecipitation: Consequences for Particle Photophysics and Colloidal Properties. *Nanotechnology*, **27**, 305603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/30/305603>
- [27] 胡丽, 尹强, 张尽力, 等. 羧酸类铽(III)配合物的合成、热稳定性和荧光性能研究[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(3): 0320051-0320055.
- [28] De Mesquita, M.E., e Silva, F.R.G., S., Albuquerque, R.Q., *et al.* (2004) Eu(III) and Gd(III) Complexes with Pirazyn-2-Carboxylic Acid: Luminescence and Modelling of the Structure and Energy Transfer Process. *Journal of Alloys and Compounds*, **366**, 124-131. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00696-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00696-0)
- [29] 袁继兵, 李嘉航, 梁万里, 等. 含有不同结构第二配体的铈(III)三元有机配合物的合成与发光[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 600-606.
- [30] Hamada, Y., Kanno, H., Sano, T., *et al.* (1998) Organic Light-Emitting Diodes Using a Gallium Complex. *Applied Physics Letters*, **72**, 756-762. <https://doi.org/10.1063/1.121448>
- [31] 胡继明, 陈观铨, 曾云鹏. 稀土配合物的发光机理和荧光分析特性研究(I)——钇、铈、铽和镱配合物的发光机理[J]. 高等学校化学学报, 1991, 11(8): 817-821.
- [32] 李斌, 张洪杰, 马建方, 等. 配体三重态能级的测定及其对稀土离子敏化作用的研究[J]. 化学物理学报, 1998, 11(4): 152-155.
- [33] Zhang, J., Shen, J.L. and Huang, X.G. (2015) Influence of Different Ligands on Luminescence Intensity and Emission Color of Dy(Lc)₃phen(Lc=AA, MAA, BA, SA). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**, 1-7. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3353-0>
- [34] Gao, B.J., Qiao, Z.W. and Chen, T. (2014) Structure and Photoluminescence Property of Complexes of Aromatic Carboxylic Acid-Functionalized Polysulfone with Eu(III) and Tb(III). *Materials Chemistry and Physics*, **143**, 1119-1130. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.012>
- [35] Gao, B.J., Zhang, L.Q. and Li, Y.B. (2016) Effect of Substituent Groups with Two Types on Benzene Ring on Photoluminescence Property of Complexes of Benzoic Acid-Functionalized Polystyrene with Eu(III) Ion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **324**, 23-32. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.02.013>
- [36] 张玲娟, 韩春英, 张丽, 等. 基于吡啶羧酸的铈配合物的合成及性能研究[J]. 北京化工大学学报, 2013, 40(5): 29-33.
- [37] 张瑞霞, 高保娇, 位霄鹏. 芳羧酸功能化的聚砜与 Tb(III)形成的高分子-稀土配合物的结构与荧光发射性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(1): 223-231.
- [38] 位霄鹏, 高保娇, 张瑞霞. 芳羧酸功能化的聚苯乙烯与 Tb(III)离子形成的高分子-稀土配合物的荧光发射性能[J]. 发光学报, 2012, 33(2): 139-145.
- [39] Lv, Y., Zhang, J., Cao, W., *et al.* (2007) Enhanced Luminescence of Eu³⁺ by Y³⁺ in Ternary Complexes Eu_xY_{1-x}(TTA)₃Dipy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68**, 382-386. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.12.006>
- [40] 吴惠霞, 徐丽霞, 忻驰洋, 等. 掺杂镧、钇的铽(III)乙酰丙酮三元配合物的合成及荧光性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(1): 69-72.
- [41] Sun, C.X., Yang, J.H. and Wu, X., *et al.* (2004) Study on the Fluorescent Enhancement Effect in Terbium-Gadolinium-Protein-Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate System and Its Application on Sensitive Detection of Protein at Nanogram Level. *Biochimie*, **86**, 569-578. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2004.07.002>
- [42] Liu, Y., Ye, C.F., Qian, G.D., *et al.* (2006) Enhanced Luminescence of Eu³⁺ by Gd³⁺ in Ternary Chelate Doped in Gel Glasses via *In Situ* Technique. *Journal of Luminescence*, **118**, 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.08.007>
- [43] Lin, C.G., Zhang, G.L. and Yang, J.H. (2002) Fluorimetric Determination of Nucleic Acids with Terbium and Lutetium. *Microchemical Journal*, **71**, 9-14. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(01\)00112-6](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(01)00112-6)
- [44] Kong, K., Zhang, H.X., Ma, R.J., Chen, Y.N., Chu, H.B. and Zhao, Y.L. (2013) Synthesis, Characterization and Enhanced Luminescence of Terbium Complexes with 2-Pyrazinecarboxylic Acid and Butanedioic Acid by Inert-Fluorescent Lanthanide Ions. *Journal of Rare Earths*, **31**, 32-36. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60230-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60230-0)
- [45] Sueda, S., Yuan, J.L. and Matsumoto, K. (2002) A Homogeneous DNA Hybridization System by Using a New Luminescence Terbium Chelate. *Bioconjugate Chemistry*, **13**, 200-205. <https://doi.org/10.1021/bc010049+>
- [46] Martin, L.J. and Imperiali, B. (2015) The Best and the Brightest: Exploiting Tryptophan-Sensitized Tb³⁺ Luminescence to Engineer Lanthanide-Binding Tags. *Methods in Molecular Biology*, **1248**, 201-220. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2020-4_14