



# 官能团化稀土铕配合物的制备及荧光性能

付旭海<sup>1</sup>,刘洋<sup>2</sup>,杨志超<sup>2</sup>,陈世昌<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室,杭州 310018;

2. 浙江古纤道绿色纤维有限公司,浙江绍兴 312000)

**摘要:** 为获得含有反应位点的官能团化稀土配合物,采用低温等压溶剂热法,以稀土  $\text{Eu}^{3+}$  为中心离子,分别添加脂肪族羧酸类、芳香族羧酸类配体和协同配体 1,10-菲罗啉,在乙醇溶液中制备了两种含有功能羟基的官能团化稀土铕配合物,采用元素分析和光谱法等分析稀土配合物的元素组成及结构,比较两种配合物的热稳定性和荧光性能,并探究了不同 pH 值对配合物荧光强度的影响。结果表明:两种配合物的热稳定性好,起始分解温度均在 200 °C 以上;所制备的配合物在紫外光激发下均可发射较强的特征红光,芳香族羧酸类的官能团化稀土配合物的荧光强度更高,是脂肪族羧酸类稀土配合物的 1.5 倍,荧光寿命分别达到 0.55 ms 和 1.40 ms;当酸性溶液 pH 值从 7 降至 2,脂肪族羧酸类配合物的荧光强度从  $8.1 \times 10^5$  降至  $2.6 \times 10^5$ ,芳香族羧酸类配合物的荧光强度从  $4.4 \times 10^6$  降至  $3.4 \times 10^6$ 。该研究制备的以羟基为反应位点的官能团化稀土配合物具有高荧光强度和寿命,有望应用于酸性溶液的快速检测。

**关键词:** 有机稀土配合物;铕;功能羟基;荧光强度;pH 值

**中图分类号:** O641.4;O657.33

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2024)01-0039-08

**引文格式:** 付旭海,刘洋,杨志超,等. 官能团化稀土铕配合物的制备及荧光性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(1):39-46.

**Reference Format:** FU Xuhai, LIU Yang, YANG Zhichao, et al. Preparation and fluorescence properties of functionalized rare earth europium complexes[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2024,51(1):39-46.

## Preparation and fluorescence properties of functionalized rare earth europium complexes

FU Xuhai<sup>1</sup>, LIU Yang<sup>2</sup>, YANG Zhichao<sup>2</sup>, CHEN Shichang<sup>1</sup>

(1. National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Guxiandao Green Fiber Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** To obtain functionalized rare-earth complexes containing reaction sites, two functionalized rare earth europium complexes were prepared in ethanolic solution by using a low-temperature isocratic solvothermal method with the rare earth  $\text{Eu}^{3+}$  as the central ion, and by adding aliphatic carboxylic acid, aromatic carboxylic acid ligands and the co-ligand 1,10-phenanthroline, respectively. The elemental composition and structure of the rare earth complexes were determined by elemental analysis and spectroscopy, the thermal stability and fluorescence properties of the two complexes were compared and the effects of different pH values on the fluorescence intensity of the complexes were investigated. The results show that the thermal stability of the two complexes is good, and the onset decomposition temperature is above 200 °C. The prepared complexes can both emit strong characteristic red light under UV excitation. The fluorescence intensity of the functionalized rare earth complexes with aromatic carboxylic acids is higher, 1.5 times higher than that of the aliphatic carboxylic acids, and the fluorescence

收稿日期: 2023-03-27 网络出版日期: 2023-06-07

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2021C01020)

作者简介: 付旭海(1998—),男,山东烟台人,硕士研究生,主要从事功能聚酯材料方面的研究。

通信作者: 陈世昌, E-mail: scchen@zstu.edu.cn

lifetimes reach 0.55 ms and 1.4 ms, respectively. When the pH of the acidic solution decreases from 7 to 2, the fluorescence intensity of the aliphatic carboxylic acid complexes decreases from  $8.1 \times 10^5$  to  $2.6 \times 10^5$  and that of the aromatic carboxylic acid complexes decreases from  $4.4 \times 10^6$  to  $3.4 \times 10^6$ . The functionalized rare earth complexes with hydroxyl group as the reaction site prepared in this study have high fluorescence intensity and lifetime, and are expected to be applied to the rapid detection of acidic solutions.

**Key words:** organic rare earth complexes; europium; functional hydroxyl; fluorescence intensity; pH value

## 0 引言

中国的稀土资源十分丰富,根据美国地质调查局公布数据显示,大约占全球稀土资源总储量的37%。稀土材料作为一种优异的功能性材料,在防伪材料、生物医药和检测分析等领域有着十分重要的作用<sup>[1-4]</sup>。具有独特的4f电子层结构的稀土元素表现出优异的发光性能。当稀土离子与具有高吸光系数的有机配体配合后,有机配体可通过非辐射跃迁的形式将能量传递给稀土离子,从而产生更强的稀土特征荧光。但单一稀土配合物的光、热稳定性差,研究人员大多通过将稀土配合物与基体结合来改善光热稳定性,其中物理掺杂法是应用最广泛的结合方式,但该方法会使稀土配合物因为相容性差以及表面吸附能低出现易脱落、耐久性能差等问题<sup>[5-6]</sup>。化学键合方法能够有效避免上述问题,因此含有机配体的稀土配合物一直是科研人员研究的重点。

通过化学键合的方法将稀土配合物有效接入到材料基体中,使得基体材料具备良好的荧光性能,该方法开拓了稀土配合物新的应用领域<sup>[7-8]</sup>。Fan等<sup>[9]</sup>通过简单的水热法制备了含有双键官能团的稀土铕配合物,并采用自由基聚合的方式将铕配合物 $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{Phen})(\text{MA})]$ (DBM为二苯甲酰甲烷,Phen为1,10-菲罗啉和MA为甲基丙烯酸)与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)聚合,制备得到新型含铕聚合物;当GMA与 $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{Phen})(\text{MA})$ 的摩尔比为15:1时,聚合物薄膜表现出良好的UV光刻敏感性,强可见荧光强度,高玻璃化转变温度( $T_g > 170^\circ\text{C}$ ),良好的热稳定性( $T_d$ 最高 $295^\circ\text{C}$ )及交联后的耐溶剂性。Xiang等<sup>[10]</sup>通过自由基聚合的方式将稀土配合物与一系列不饱和聚酯聚合,发现不饱和聚酯的分子骨架结构增强了稀土配合物的光学以及物理性能。随着化学键合技术的发展,可供选择的具有羟基反应位点的基体种类越来越广泛,

许多含有羧基基团的饱和聚酯成为基体应用的主要材料。制备稀土配合物可选择的配体种类主要有 $\beta$ -二酮类、羧酸类、杂环化合物类以及大环化合物类,其中羧酸类配体是合成稀土配合物中使用最为广泛的有机配体<sup>[11-14]</sup>。含羟基的羧酸类配体发生配位时,稀土离子优先与羧酸配位,从而合成含功能羟基反应位点的官能团化稀土配合物。

本文采用低温等压溶剂热法,以稀土铕离子( $\text{Eu}^{3+}$ )作为中心离子,1,10-菲罗啉(1,10-Phenanthroline,Phen)作为协同配体,分别以脂肪族柠檬酸(Citric acid,Cit)为官能团化功能配体合成具有羟基的官能团化稀土荧光配合物A,以芳香族对羟甲基苯甲酸(4-Hydroxymethyl benzoic acid,HMBA)为官能团化功能配体、苯甲酸(Benzoic acid,BA)为一般配体合成配合物B,分析两种配合物的组成及结构,比较两种配合物的热稳定性和荧光性能,并测定不同pH值对两种配合物荧光强度的影响。本文制备的含有反应位点的官能团化稀土荧光配合物具有在酸性溶液快速检测方面应用的潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

六水合氯化铕( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、六水合硝酸铕( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、柠檬酸(Cit)、对羟甲基苯甲酸(HMBA)和1,10-菲罗啉(Phen)购自阿拉丁试剂公司,苯甲酸(BA)购自麦克林公司;无水乙醇( $\text{EtOH}$ )、氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购自高晶精细化工公司。以上试剂均为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 脂肪族羧酸配体的官能团化稀土铕配合物的制备

将 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Cit和Phen按摩尔比1:1:1分别加入到10 mL乙醇中溶解,混合搅拌均匀,用

浓氨水将混合溶液 pH 值调节到 6~7,水浴加热至 60 ℃,反应 4 h,然后在室温下冷却 48 h。所得白色沉淀物在乙醇溶液中离心 3~4 次,以除去未反应的单体,并在 80 ℃烘箱中真空干燥 6 h,然后进行研磨处理,获得白色固体粉末产物 A。

1.2.2 芳香族羧酸配体的官能团化稀土铈配合物的制备

将  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、BA、HMBA 和 Phen 按摩尔比 1:1:1:1 分别加入到 10 mL 乙醇中溶解,混合搅拌均匀,用浓氨水将混合溶液 pH 值调节到 6~7。水浴加热至 60 ℃反应 4 h,然后在室温下冷却 48 h。所得白色沉淀物在乙醇溶液中离心 3~4 次,以除去未反应的单体,在 80 ℃烘箱中真空干燥 6 h,最后进行研磨处理,获得白色固体粉末产物 B。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学结构表征

采用 Vario EL cube 型元素分析仪(德国 Elementar 公司)测定官能团化稀土铈配合物的 C、H、N 和 O 含量、通过 iS20 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Scientific Nicolet )分析配合物的分子结构。

1.3.2 紫外吸收性能测试

采用 U-3010 型紫外可见光谱仪(日本 Hitachi 公司)测定官能团化稀土铈配合物的紫外吸收性能,以乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺作溶剂,扫描波长为 200~400 nm。

1.3.3 热稳定性测试

采用 TGA/DSC 1 热重分析仪(瑞士 Mettler

Toledo 公司)测定官能团化稀土铈配合物的热性能,测试条件:气氛为  $\text{N}_2$ ,升温速率为 10 ℃/min,加热范围为 25~650 ℃;采用 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(德国布鲁克 AXS 公司)对热重分析仪加热后的稀土配合物进行测试,测试条件:Cu 靶,测试电压为 40 kV,测试电流为 40 mA,扫描范围  $10^\circ \sim 70^\circ$ ,扫描速度  $1^\circ/\text{min}$ 。

1.3.4 荧光性能测试

采用 FLS 1000 型稳态/瞬态荧光光谱仪(英国 Edinburgh 公司)测定官能团化稀土铈配合物的荧光强度和荧光寿命,荧光发射波长扫描范围为 550~750 nm,荧光寿命采用 375 nm 的 EPL 激光器作为激发源。

1.3.5 pH 值检测测试

以 1 mol/L 的 HCl 溶液配制不同 pH 值的酸性溶液,采用 Fluoromax-4 型荧光分光光度计(法国 HORIBA Scientific 公司)测定酸性环境对官能团化稀土铈配合物荧光强度的影响。

2 结果与讨论

2.1 官能团化稀土铈配合物的结构分析

柠檬酸配体和对羟甲基苯甲酸配体制备的官能团化稀土配合物 A 和 B 的元素组成含量列于表 1 中。由表 1 可知,实测值与理论计算的数据相吻合,根据含量组成可以推测配合物 A 和 B 的化学式分别为  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen} \cdot \text{NO}_3$ 。

表 1 配合物 A( $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和配合物 B( $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen} \cdot \text{NO}_3$ )的元素分析数据

样品	元素含量/%							
	C		H		N		O	
	实际值	理论值	实际值	理论值	实际值	理论值	实际值	理论值
A	38.52	38.80	3.47	3.07	5.27	5.03	25.77	25.82
B	49.02	48.72	3.15	3.01	5.99	6.31	19.46	19.24

图 1 为两种配合物的红外光谱。由图 1(a)可见, $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中柠檬酸的羧酸特征谱带  $\nu_{\text{s}(\text{C}=\text{O})}=1728\text{ cm}^{-1}$  消失,出现了  $\text{COO}^-$  的反对称和对称吸收峰( $\nu_{\text{as}}=1601\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}=1403\text{ cm}^{-1}$ ),证明柠檬酸的羧基 O 与稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  形成配位;在  $3500\text{ cm}^{-1}$  出现的宽而强的峰是功能羟基的伸缩振动峰<sup>[15]</sup>,苯环 C—H 的面外弯曲振动由  $854\text{ cm}^{-1}$  和  $739\text{ cm}^{-1}$  移向低频区  $847\text{ cm}^{-1}$  和  $731\text{ cm}^{-1}$  处,说明 Phen 的氮原子与稀土离子之间形成 N—Eu 配位键。

图 1(b)表明:  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen} \cdot \text{NO}_3$  在  $3500\text{ cm}^{-1}$  的宽峰对应配合物中具有反应活性的羟基峰,但峰强度略低于  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的羟基峰,其原因可能是 Cit 的羟基含量比 HMBA 高;稀土配合物中配体 HMBA 和 BA 的在  $-\text{COOH}$  的缔合峰和  $\text{C}=\text{O}$  特征伸缩振动峰均消失,而在  $\text{COO}^-$  的反对称和对称伸缩振动峰均发生红移,1,10-菲罗啉配体的 C—C 特征振动峰和 C—H 特征振动峰均发生红移<sup>[16]</sup>。以上结果表明,具有反应位点的官能团化稀土铈配合物已制备成功。

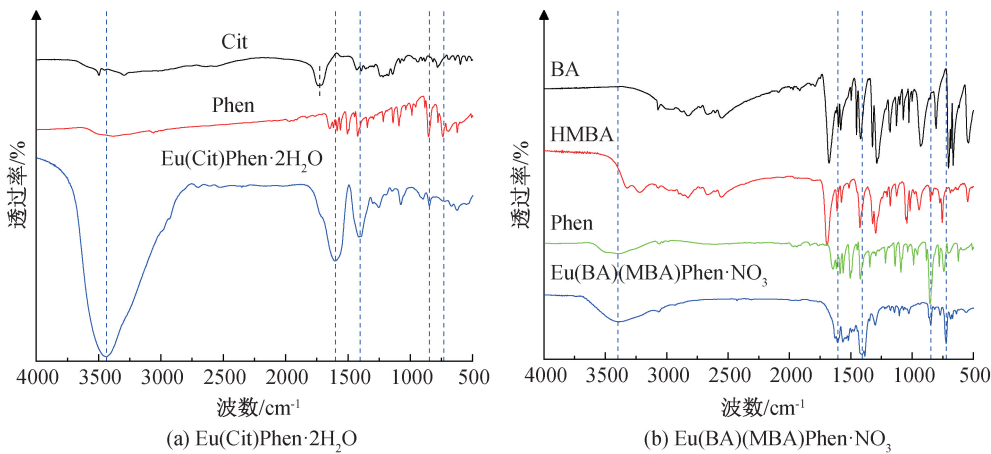


图 1  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen}\cdot \text{NO}_3$  配合物的 FT-IR 光谱图

2.2 官能团化稀土镧配合物的紫外吸收性能分析

配合物吸收的紫外光激发能主要依靠配体吸收的紫外光通过非辐射跃迁的方式传递给稀土中心离子,稀土中心离子吸收紫外能量后通过辐射跃迁的形式呈现稀土特征荧光<sup>[17-18]</sup>。图 2 为两种配合物及

其配体在 200~400 nm 的紫外吸收光谱。由图 2 可知:两种配合物的出峰位置在 226、263、202、226 nm 和 268 nm,与配体峰位置大致相同,说明配体在近紫外区的紫外吸收能力更强。

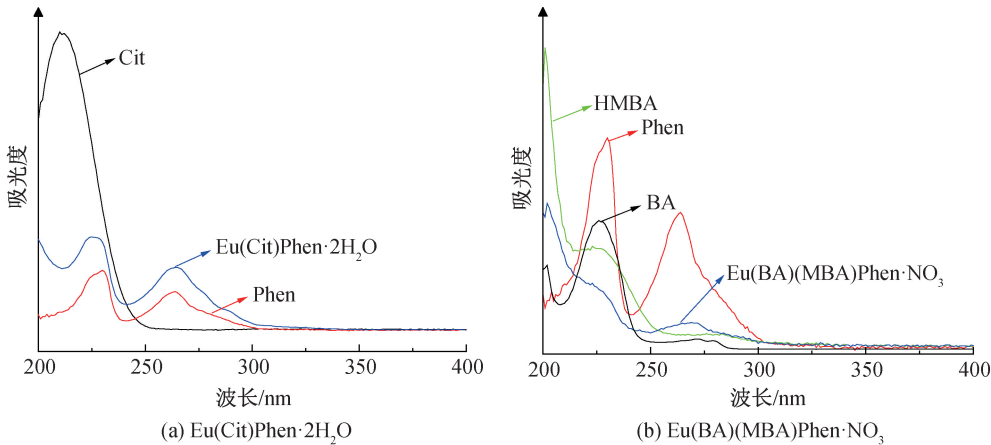


图 2  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen}\cdot \text{NO}_3$  配合物的 UV 光谱图

根据元素分析、红外光谱、紫外光谱得到的数据,推测出配合物的化学结构,配体通过螯合配位的

方式与稀土离子进行配位,使稀土离子达到 8 配位的饱和配位结构(图 3)。

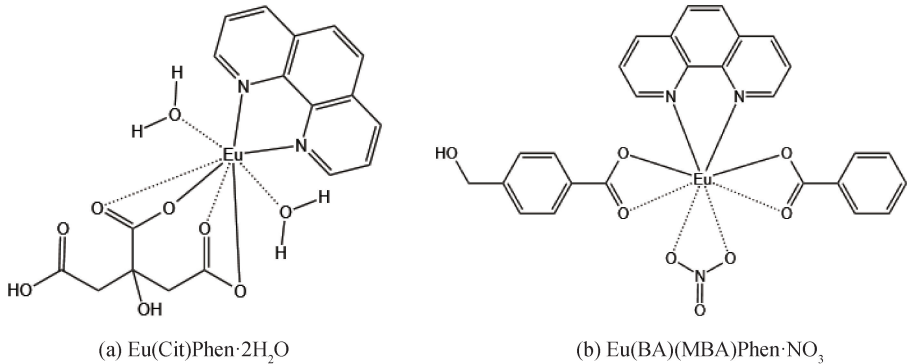
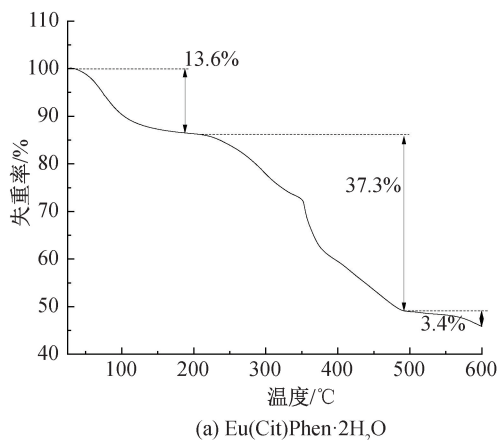


图 3  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen}\cdot \text{NO}_3$  配合物的化学结构示意图

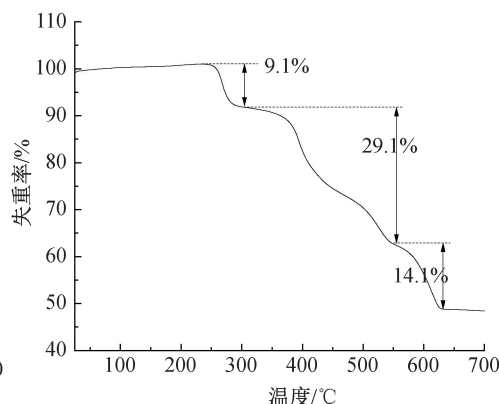


## 2.3 官能团化稀土铈配合物的热稳定性分析

两种配合物的热稳定性结果如图 4 所示。图 4 (a)显示:稀土配合物  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在 25~200 °C 的失重率可归因于配合物的吸湿性及配位水分子的分解,在 200~500 °C 范围内失重 37.3%,可能是由于配体的氧化分解,在 500~600 °C 由于晶型



(a)  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



(b)  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen}\cdot \text{NO}_3$

图 4  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen}\cdot \text{NO}_3$  配合物的 TG 曲线

采用 XRD 对热重最终残余物进行分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知,两种稀土配合物在  $2\theta$  为 28.449°、32.967°、47.315°和 56.137°的特征峰分别对应  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的(222)、(400)、(440)和(622)晶面衍射峰,表明最终氧化分解产物为立方相的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ;对应的 PDF 标准卡片为 86-2476,两种配合物的热分解温度都在 200 °C 以上,表明都具有良好的热稳定性。

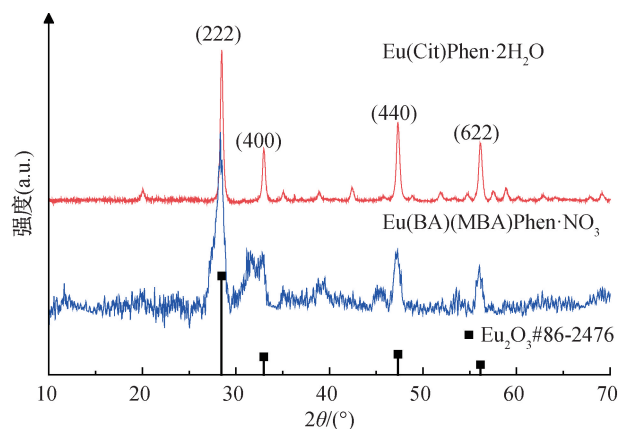


图 5  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen}\cdot \text{NO}_3$  配合物的 XRD 谱图

## 2.4 官能团化稀土铈配合物的荧光性能分析

图 6 分别为  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen}\cdot \text{NO}_3$  官能团化稀土铈配合物的激发和发射光谱。由图 6 可知,在 250~350 nm 范围配合物可以被很好激发,394 nm 和 465 nm 的尖锐激发

转化或者熔融<sup>[19]</sup>,失重 3.4%,最终残余产物推测为  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。在 240~300 °C 对应配位硝酸根的分解,在 340~440、450~550 °C 和 550~630 °C 的失重分别对应配体 Phen、BA 和 HMBA 的热分解温度(图 4 (b)),推测  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  为最终残余物。

峰是  $\text{Eu}^{3+}$  的激发态能级吸收,配合物选用对应的 394 nm 最佳激发波长来测定荧光发射光谱;两种配合物荧光发射谱在 580、594、615、650 nm 和 698 nm 的峰分别对应于配体和  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  跃迁,发射峰 615 nm 为最强荧光峰,是  $\text{Eu}^{3+}$  的特征红光发射峰,对应电偶极跃迁。

配体为芳香族羧酸的稀土配合物在 615 nm 处对应的荧光强度比脂肪族羧酸配体配合物更高,铈红色荧光更亮(图 7)。由于脂肪族配体的稀土配合物中含有配位水分子,水分子的羟基振动对荧光产生一定的猝灭作用;HMBA 和 HBA 中苯环具有稳定的刚性结构和共轭平面,能减少发光能量的损失,且配体分子的共轭体系越大,则  $\pi-\pi^*$  跃迁越容易产生,摩尔吸收系数也越大<sup>[20-22]</sup>,因此  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen}\cdot \text{NO}_3$  配合物对紫外光的吸收能力就越强。

采用测定配合物在最大发射峰处的荧光衰减过程,并且通过指数函数 ExpDec(指数衰减)进行拟合,拟合寿命通过式(1)计算:

$$\tau = \frac{B_1\tau_1^2 + B_2\tau_2^2 + B_3\tau_3^2}{B_1\tau_1 + B_2\tau_2 + B_3\tau_3} \quad (1)$$

其中: $\tau_1$ ( $\tau_2$ 、 $\tau_3$ )为拟合的寿命,ms; $B_1$ ( $B_2$ 、 $B_3$ )为拟合寿命所对应的占比,%。

两种稀土配合物的荧光衰减曲线如图 8 所示。图 8 显示:稀土配合物  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和

Eu(BA)(MBA)Phen•NO<sub>3</sub> 的荧光寿命分别为 0.55 ms 和 1.40 ms,芳香族配体的稀土配合物荧

光寿命明显长于脂肪族配体的稀土配合物,与文献 [23]报道的结果相一致。

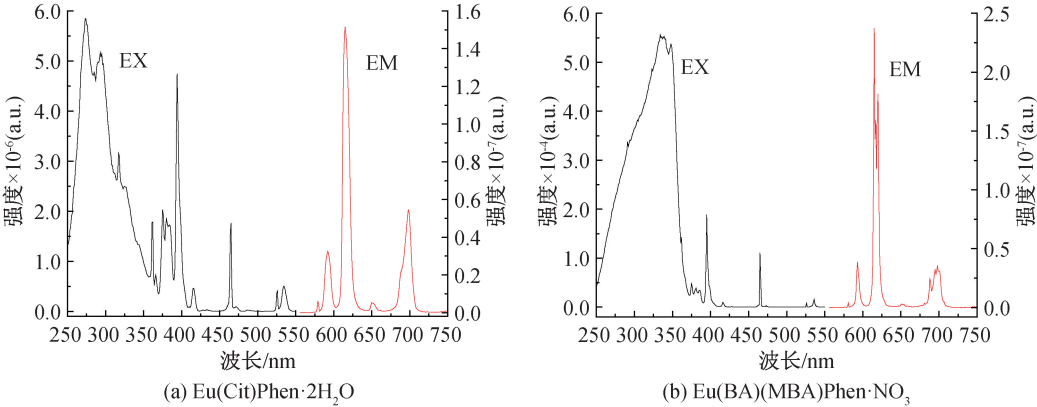


图 6 Eu(Cit)Phen·2H<sub>2</sub>O 和 Eu(BA)(MBA)Phen·NO<sub>3</sub> 配合物的激发和发射荧光光谱图

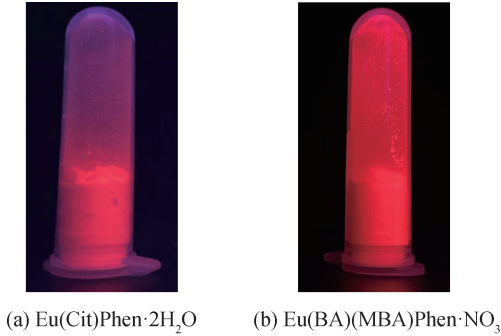


图 7 Eu(Cit)Phen·2H<sub>2</sub>O 和 Eu(BA)(MBA)Phen·NO<sub>3</sub> 配合物在 365 nm 紫外照射下的荧光图

2.5 pH 值对官能团化稀土铕配合物荧光强度的影响

对两种配合物在不同 pH 值的酸性溶液中的荧

光强度进行分析,结果如图 9 所示。从图 9(a)可看出,不同 pH 值酸性溶液中,配合物 Eu(Cit)Phen·2H<sub>2</sub>O 在 615 nm 处对应的最强发射峰相对强度分别为  $8.1 \times 10^5$  (pH=7)、 $6.6 \times 10^5$  (pH=4)和  $2.6 \times 10^5$  (pH=2),随着 pH 值的降低,配合物的荧光强度随之减弱,其原因可能是溶液酸性的增大,羧酸配体逐渐恢复质子化,改变了配体与稀土离子之间的配位模式,使得配位数减少<sup>[24]</sup>。配合物 Eu(BA)(MBA)Phen•NO<sub>3</sub> 在 619 nm 处对应的最强荧光发射峰强度分别为  $4.4 \times 10^6$  (pH = 7)、 $3.9 \times 10^6$  (pH=4)和  $3.4 \times 10^6$  (pH=2),荧光强度比配合物 Eu(Cit)Phen·2H<sub>2</sub>O 高出大约一个数量级,呈现同样的变化趋势(图 9(b))。因此,两种配合物均实现对酸性溶液的快速荧光指示。

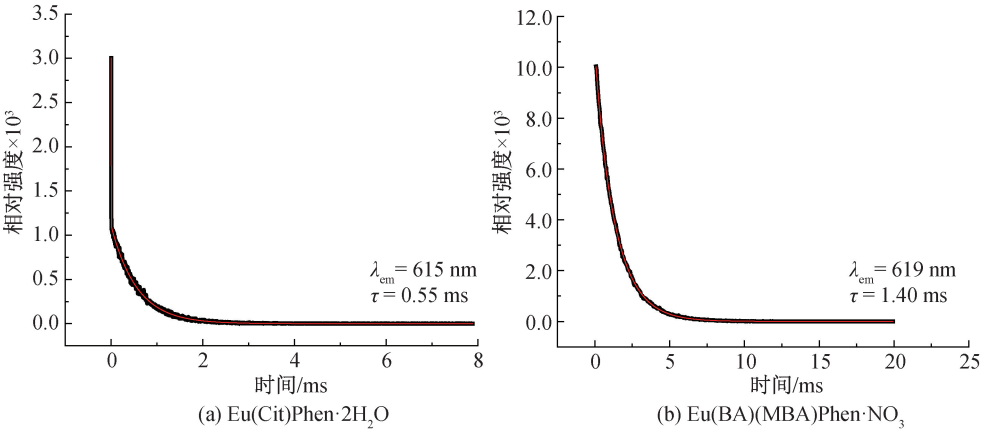


图 8 Eu(Cit)Phen·2H<sub>2</sub>O 和 Eu(BA)(MBA)Phen·NO<sub>3</sub> 配合物的荧光寿命曲线

3 结 论

本文通过溶剂热法合成了两种含有功能羟基的官能团化有机稀土铕配合物,通过的热性能表征及

荧光性能测试比较脂肪族羧酸和芳香族羧酸配体对配合物的影响,并对不同 pH 值对两种稀土配合物的荧光强度影响进行研究,所得主要结论如下:

a) 芳香羧酸类官能团化稀土配合物表现出较高

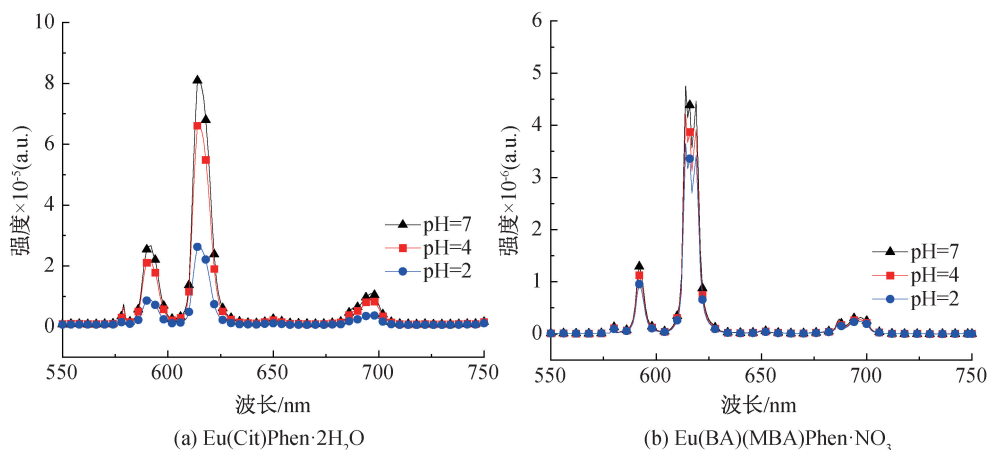


图 9 不同 pH 值对  $\text{Eu}(\text{Cit})\text{Phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})(\text{MBA})\text{Phen}\cdot \text{NO}_3$  配合物荧光强度的影响

的起始分解温度,与脂肪羧酸类官能团化稀土配合物相比,具有更好的热稳定性。

b)两种羧酸类官能团化稀土配合物在紫外光激发下均在 615 nm 处发射最强的红色荧光,芳香羧酸中苯环的共轭效应使得芳香羧酸类官能团化稀土配合物的荧光强度更强,荧光寿命更长。

c)随着 pH 值的降低,两种羧酸类官能团化稀土配合物的荧光强度均表现出下降趋势。pH 值降低使羧酸类配体恢复质子化,配体与稀土离子之间的配位数减少,表现为配合物的荧光强度下降。

本文合成的含有反应位点的稀土荧光配合物具有优异的荧光性能,在酸性溶液快速检测方面具有一定的应用前景。

## 参考文献:

- [1] 王浩,王红宇,何亮,等. 新型光功能稀土配合物研究及应用进展[J]. 发光学报,2022,43(10):1509-1523.
- [2] 杨永晟,王克志,赵震,等. 稀土铈、铽配合物在温度发光传感领域的研究进展[J]. 中国稀土学报,2021,39(1):88-109.
- [3] 于晓丽,芦婷婷,周晓东,等. 稀土改性聚合物应用研究进展[J]. 稀土信息,2021,445(4):6-9.
- [4] 方蓉,张达,王正祥. 稀土铈有机配合物的研究进展及其应用[J]. 包装工程,2020,41(17):91-102.
- [5] 李秋平,俞家辉,汪美玉. 稀土  $\text{Eu}^{3+}$  配合物原位掺杂纳米硅球的制备及其发光性能研究[J]. 应用化工,2018,47(9):1881-1883.
- [6] 富慧中,西鹏,杨龙,等. 具有高效防雾与光能转换功能的聚对苯二甲酸乙二醇酯复合膜的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2020,36(11):145-151.
- [7] Wang W E, Lang Y, Gao Z Y, et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of rare-

earth ibuprofen-phenanthroline complexes[J]. Modern Physics Letters B, 2022, 36(21): 2250045.

- [8] Wu Y W, Hao H X, Wu Q Y, et al. Preparation and luminescent properties of the novel polymer-rare earth complexes composed of Poly(ethylene-co-acrylic acid) and Europium ions[J]. Optical Materials, 2018, 80: 65-70.
- [9] Fan S Q, Fei X, Wang X Y, et al. Synthesis and investigation of a photosensitive, europium-containing polymer[J]. Reactive and Functional Polymers, 2014, 76: 19-25.
- [10] Xiang H X, Niu Y J, Liao Z G, et al. Photoluminescence emission of a stable and well-dispersed unsaturated polyester-co-rare-earth complex [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(36): 45253.
- [11] 王宏胜,李公春,张万强,等. 两种吡啶多羧酸与稀土  $\text{Eu}(\text{III})$  配合物的结构与光致发光性质[J]. 人工晶体学报,2017,46(1):168-173.
- [12] 邓瑞平,张庆瑞,周亮,等. 一种新型的稀土近红外发光配合物的制备与发光性质研究[J]. 中国稀土学报,2020,38(3):418-423.
- [13] Mao W Q, Xiang L, Chen Y F. Rare-earth metal complexes of  $\beta$ -diketiminato ligands bearing pendant nitrogen or oxygen donors[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 346: 77-90.
- [14] Li Q Y, Tang P S, Hou R P, et al. Effect of ligands on luminescent properties of rare earth europium complexes[J]. Integrated Ferroelectrics, 2021, 218(1): 35-42.
- [15] 李维,吴霄,许立君. 新型稀土铈离子四元配合物的制备及荧光性能研究[J]. 化工新型材料,2021,49(S1): 113-115.
- [16] 刘艳,贾尧,姜敏. 多羧酸稀土配合物(La,Ce,Nd)的合成及其表征[J]. 化工技术与开发,2021,50(6):5-8.
- [17] 吴胜男,陈永杰,邢贞方,等. 稀土铈-芳香羧酸-邻菲罗啉三元有机配合物的合成、表征及发光性能[J]. 光学

学报,2015,35(1):313-320.

[18] 王婷,李平,王艳荣. 铈-月桂酸-邻菲罗啉三元配合物的合成及发光性能研究[J]. 化工新型材料,2017,45(10):97-99.

[19] 林建原,陈传定,白春节,等. 铈(Ⅲ)-对溴苯甲酸-1,10-邻菲罗啉荧光探针配合物的合成及性质研究[J]. 稀土,2022,43(1):49-55.

[20] Zhao M, Xi P, Gu X H, et al. Synthesis, characterization and fluorescence properties of a novel rare earth complex for anti-counterfeiting material[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28: 75-78.

[21] 刘斌,段广彬,刘宗明. 稀土有机配合物荧光材料的研究进展[J]. 中国粉体技术,2018,24(3):6-10.

[22] Tang P S, Wei X Z, Zhang L Q, et al. Preparation and luminous performance of ternary complexes of rare earth europium (Ⅲ) [J]. Integrated Ferroelectrics, 2021, 218(1): 43-49.

[23] 鲁雅,武大令,方识耘,等. 4-[(1,3-二氧代丁基)氨基]苯甲酸稀土配合物的合成、表征及发光性质[J]. 中国稀土学报,2020,38(1):69-75.

[24] Shu D K, Xi P, Xia L, et al. Structure and properties of PET nano-porous luminescence fibers for fluorescence-indicating to acid gases[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(12): 1900467.

(责任编辑:廖乾生)