铽-聚 N-乙烷基乙酰胺体系中镧钆掺杂稀土配合物谱学研究

孙 勇¹, 陈明清¹, 陆天虹^{2,3}, Mitsuru Akashi⁴, 黄晓华^{1,2*}

1. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036
2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097
3. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022
4. 大阪大学工学部分子化学系, 日本 吹田市 565-0871

摘 要 在乙醇溶液中合成了掺杂镧和钆的铽-聚 N-乙烷基乙酰胺(PNVA)的掺杂稀土配合物, 并通过红外光谱、紫外光谱、XPS 光电能谱和荧光光谱研究了该配合物的光谱性质。结果表明: 掺杂稀土配合物中的稀土离子都与高分子配体 PNVA 产生配位作用。配合物的最佳激发波长为 303 nm; 在此波长激发下, 配合物发出较强铽的特征荧光, 说明非荧光稀土离子(La³⁺ 和 Gd³⁺)对 Tb³⁺ 离子的发光有显著的增强作用, 而对 Tb³⁺ 的发射峰位影响不大。

主题词 稀土; 配合物; 荧光光谱

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)04-0698-05

引 言

我国稀土资源丰富, 开发稀土功能材料一直是一个重要的研究领域。稀土高分子材料兼有稀土离子优异的发光性能和高分子易加工等特点, 引起了人们广泛的关注^[1,2]。聚 N-乙烷基乙酰胺(PNVA)是一种无毒、生理相容性好的新型聚酰胺类高分子, 可溶于水和有机溶剂, 无最低临界溶解温度(LCST)^[3]。稀土元素铽的高分子配合物具有独特的发光性能^[4-6], 尤其在铽配合物中加入一定量的非荧光稀土离子, 能产生“共发光效应”^[7], 可使体系荧光强度显著增强。以往研究表明, 能产生分子间能量转移的共发光机理的共发光离子一般是 4f 轨道全空的 La³⁺, Y³⁺, 半充满的 Gd³⁺ 和全充满的 Lu³⁺^[8]。以往对稀土掺杂配合物的研究以小分子配体为主, 如孙波等^[9,10]曾合成了邻苯二甲酸的铈、铽的配合物, 研究了配合物的发光性质。以高分子配体特别是以聚酰胺类高分子为配体的铽的掺杂稀土配合物尚未见文献报道, 本文合成了以 PNVA 为配体, 掺杂镧和钆的不同摩尔比混合稀土配合物; 研究了镧和钆对铽发光的影响, 以便找到成本低、发光性能良好的稀土发光材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-乙烷基乙酰胺由 Prof. Mitsuru Akashi (Kagoshima

University, Japan) 提供, Agilent 1100 series 凝胶色谱仪测得其数均分子量为 $6.06 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子量分布为 2.28。无水乙醇为分析纯, 稀土氯化物(99.95%)由本实验室制备。

UV-Vis 吸收光谱用 Lambda17 型紫外-可见分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司)进行测定, 收集差光谱数据。FTIR 光谱用 Nexus-670 型 FTIR 光谱仪(美国 Nicolet 公司)测定, 扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 156, 分辨率为 4 cm^{-1} 。荧光光谱用 Perkin Elmer Ls50B(美国 Perkin Elmer 公司)荧光光度计在室温下测定, 荧光激发谱监控波长为 548 nm, 测量范围 220~900 nm; 测得混合稀土配合物的激发谱相似, 均为带状激发谱(见图 3), 最佳激发峰为 303 nm。固定入射和出射狭缝均为 5 nm, 在 303 nm 波长光激发下, 混合稀土配合物均发出较强荧光。X 射线光电能谱采用 ESCALab MK X 射线光电能谱仪(VG Scientific, UK)测定, 辐射源为 Mg K (1253.6 eV)。聚合物和配合物样品溶液滴在 $0.8 \times 0.5 \text{ cm}$ 显微载玻片上, 真空干燥过夜。所有结合能以 C(1s) 结合能 284.6 eV 为标准。

1.2 样品的合成

PNVA 高分子的制备按文献[11]方法进行。

Tb()-PNVA 二元配合物的制备参照文献[11]。为得到发射荧光强度最强的铽含量的比例, 分别称取四份质量均为 0.0200 g PNVA 样品, 按 Tb 的质量百分比分别为 0.3 wt%, 0.4 wt%, 0.5 wt%, 0.6 wt% 准确量取 TbCl₃ 乙醇溶液, 再分别加入到 PNVA 样品中, 乙醇定容至 5.00 mL, 室

收稿日期: 2004-11-30, 修订日期: 2005-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(20471030)、国家计委稀土专项基金(GFZ040628)、江苏省科技厅高技术研究基金(BG2005040)资助

作者简介: 孙 勇, 1980 年生, 江南大学化学与材料工程学院硕士研究生 *通讯联系人

温下搅拌反应一定时间。

Tb()-La()-PNVA 混合稀土配合物的制备: 按前面荧光最强的 0.5 wt % Tb()-PNVA 比例, 按摩尔比 Tb La=1 0.005, 1 0.01, 1 0.03, 1 0.05, 1 0.07, 1 0.1, 1 0.5, 1 3 (Tb³⁺ 均为 0.5 wt % PNVA, 每份 PNVA 质量为 0.020 0 g) 制备 Tb()-La()-PNVA 混合稀土配合物的乙醇溶液, 搅拌反应一定时间。

Tb()-Gd()-PNVA 混合稀土配合物的制备: 按前面荧光最强的 0.5 wt % Tb()-PNVA 比例, 按摩尔比 Tb Gd=1 0.01, 1 0.05, 1 0.08, 1 0.1, 1 1, 1 3 (Tb³⁺ 均为 0.5 wt % PNVA, 每份 PNVA 质量为 0.020 0 g) 制备 Tb()-Gd()-PNVA 混合稀土配合物的乙醇溶液, 室温下搅拌反应一定时间。

另外, 按照前面摩尔比 1 0.01, 1 0.5 中镧的含量制备 La()-PNVA 二元配合物的乙醇溶液。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

表 1 是 PNVA、Tb()-PNVA 和掺杂非荧光稀土离子 (La³⁺ 和 Gd³⁺) 体系的主要红外特征峰吸收数据。以铽掺杂镧体系为例说明, 如图 1 是 PNVA(a), Tb()-PNVA(b) 和 Tb()-La()-PNVA(c) 的红外光谱。可以看出它们红外图谱峰形大体一致, 但是峰位发生了移动。首先, PNVA 在 1 646 cm⁻¹ 处 C=O 特征峰在二元及掺杂配合物中分别红移至 1 635, 1 641 cm⁻¹。推测是由于 PNVA 中 C=O 与 Tb³⁺ 发生了配位, 部分电荷从 C=O 双键流向 Tb³⁺, 使其电子云密度平均化, 从而 C=O 双键被削弱^[12], 最终使 C=O 特征峰发生红移(向低波数移动); 其次, 加入 La³⁺ 后波数又变至 1 641 cm⁻¹ 处, 这可能是由于 La³⁺ 也参与 PNVA 配位, 使其峰位发生了变化, 这从 La()-PNVA 二元配合物的峰位 1 641 cm⁻¹ 可以得到证实。第三, PNVA 和 Tb()-PNVA 二元配合物在 1 557 cm⁻¹ 处 N-H + N-H 特征峰不变, 而在加入 La³⁺ 后以及 La()-PNVA 二元配合物中都分别变为 1 553, 1 554 cm⁻¹。此外 N-H 峰位有所变化, 这是由稀土离子与 PNVA 作用产生的诱导效应所致。这些均表明高分子配体可能与稀土离子发生了配位作用。

Table 1 Important IR absorption band of the ligands and complexes (cm⁻¹)

Compounds	(N-H)	(C=O)	(N-H) + (N-H)
PNVA	3 280	1 646	1 557
Tb()-PNVA	3 278	1 635	1 557
La()-PNVA	3 278	1 641	1 554
Tb()-La()-PNVA	3 276	1 641	1 553
Tb()-Gd()-PNVA	3 275	1 642	1 552

它们的峰形以及位移变化规律如图 1 所示。

2.2 紫外图谱

表 2 是 PNVA, Tb()-PNVA 和掺杂非荧光稀土离子

Fig 1 FTIR spectra of PNVA (a), Tb()-PNVA (b) and Tb()-La()-PNVA (c)

Fig 2 UV-Vis absorption spectra of PNVA (a), Tb()-PNVA (b), Tb()-La()-PNVA (c) and La()-PNVA (d)

Table 2 Some UV characteristic absorption peaks of complexes

Complexes	Absorption peaks wavelength/nm
PNVA	216
Tb()-PNVA	215
Tb()-La()-PNVA	211
Tb()-Gd()-PNVA	212
La()-PNVA	213

(La³⁺ 和 Gd³⁺) 体系的紫外特征峰吸收数据。以铽掺杂镧体系为例重点说明。图 2 是 PNVA(a), Tb()-PNVA(b), Tb()-La()-PNVA(c) 和 La()-PNVA(d) 的紫外吸收光谱。从图中可以看出: PNVA 的紫外吸收度较小, 曲线光滑, 在 216 nm 处有一尖峰, 对应于羰基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。Tb()-PNVA 体系的紫外吸收强度比 PNVA 明显增强, 可能是形成配合物后, 发生跃迁的几率增大而使吸收的光量子数增多。曲线 c(Tb()-La()-PNVA) 紫外吸收峰出现在 211 nm 处, 发生明显蓝移。可能是因为稀土离子与 PNVA 中 C=O 上的 O 原子或 NH 上的 N 原子配位, 形成共轭平面, 共轭作用使 π 轨道能级提高, 从而使跃迁所需能量提高, 导致发生蓝移, 波长变短。另外曲线 c(Tb()-La()-PNVA) 相比曲线 d(La()-PNVA) 也有明显蓝移, 说明在

混合稀土体系中, La^{3+} 也可能参与高分子配位。体系的紫外吸收强度相比高分子也有一定的增强, 这些都说明稀土离子与高分子之间有共价键产生, 即可能生成新的掺杂稀土高分子的配合物^[13]。

2.3 XPS 光电子能谱分析

为了进一步说明 $\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}$ 二元配合体系和掺杂稀土体系中 O, N 等原子的配位情况, 以铽-镧体系为代表测定了它们的 XPS 光电子能谱, 如图 3 及表 3 所示, 分别给出了 $\text{PNVA}(a)$, $\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}(b)$ 和 $\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}(c)$ 的 XPS 光谱及 $\text{N}(1s)$, $\text{O}(1s)$, $\text{Tb}(4d)$, $\text{La}(3d)$ 在不同体系中的 XPS 数据。

Fig 3 XPS spectra of $\text{PNVA}(a)$, $\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}(b)$ and $\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}(c)$

Table 3 Binding energies for $\text{N}(1s)$, $\text{O}(1s)$, $\text{Tb}(4d)$ and $\text{La}(3d)$ core levels of complexes

Compound	Average binding energy/eV			
	$\text{N}(1s)$	$\text{O}(1s)$	$\text{Tb}(4d)$	$\text{La}(3d)$
PNVA	399.75	531.90		
$\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}$	399.90	531.70	153.30	
$\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}$	400.05	532.00	153.30	830.10
TbCl_3			157.05	
LaCl_3				861.70
$\text{La}(\text{---})\text{-PNVA}$	400.10	532.25		830.55

由图 3 和表 3 可见, $\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}$ 体系中 $\text{N}(1s)$, $\text{O}(1s)$, $\text{Tb}(4d)$ 和 $\text{La}(3d)$ 的电子结合能数据与 $\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}$ 和 $\text{La}(\text{---})\text{-PNVA}$ 体系中相应的值都发生了变化, 这说明随着 La^{3+} 的掺入, 并不是一个简单的物理混合作用, 而是发生了化学键合作用, 导致其电子结合能数据发生了变化。 $\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}$ 体系中 $\text{N}(1s)$ 和 $\text{O}(1s)$ 平均电子结合能相比 PNVA 相应原子的结合能均有不同程度的增加, 分别增加了 0.30 和 0.10 eV。同时, $\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}$ 体系中 $\text{Tb}(4d)$ 结合能相比 TbCl_3 中 $\text{Tb}(4d)$ 结合能降低了 3.75 eV。这表明在掺杂稀土体系中, PNVA 配体上的 N, O 原子外层电荷流向 Tb^{3+} , 自身电子云密度降低, 电子结合能升高, 而 Tb^{3+} 电子云密度则有所增强, 电子结合能降低。这也进一步证明了 Tb^{3+} 与高分子配体 PNVA 上的 N, O 原子均发生了配位作用。另外, $\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}$ 体系中 $\text{La}(3d)$ 电子结合能与 LaCl_3 及 $\text{La}(\text{---})\text{-PNVA}$ 中 La

(3d) 电子结合能均有不同程度的降低, 这说明 La^{3+} 也很好地参与了高分子配位。

2.4 荧光光谱

图 4 给出了 $\text{PNVA}(a)$, $\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}(b)$, $\text{Tb}(\text{---})\text{-Gd}(\text{---})\text{-PNVA}(c)$ 和 $\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}(d)$ 的激发光谱, 它们在紫外区均有吸收。其中, PNVA 在紫外区为弱吸收, $\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}$ 在紫外区有较强吸收, 而掺杂稀土体系在紫外及可见光区均有强吸收峰位。

Fig 4 Fluorescence excitation spectra of $\text{PNVA}(a)$, $\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}(b)$, $\text{Tb}(\text{---})\text{-Gd}(\text{---})\text{-PNVA}(c)$ and $\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}(d)$

图 5 给出了 $\text{PNVA}(a)$, $\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}(b)$, $\text{Tb}(\text{---})\text{-Gd}(\text{---})\text{-PNVA}(c)$ 和 $\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}(d)$ 的发射光谱。表 4 和表 5 列出了配合物的部分荧光发射峰位及其相对强度值。曲线 a 是高分子 PNVA 的发射光谱, 它在 600 nm 附近出现高分子的发射峰。曲线 b 是 $\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}$ 二元配合物的发射光谱, 在 303 nm 波长光激发下, 配合物在 490 nm 处有一尖锐发射峰, 荧光强度值为 60.839。这是 Tb^{3+} 离子的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁峰; 在 546 nm 处有一尖锐发射峰, 荧光强度值为 161.632, 属于 Tb^{3+} 离子的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁峰。由曲线 c, d 可见, 随着非荧光稀土离子 (La^{3+} 或 Gd^{3+}) 的掺入, 掺杂稀土配合物的荧光相比二元配合物的荧光显著增强。比较掺杂不同摩尔量镧及钆的配合物的发射峰值 (见表 4 和表 5), 可以看出, 各配合物的发射峰位相差不大, 表明非荧光稀土离子的掺入对 Tb^{3+} 配合物发射峰位影响不大, 但峰强

Fig 5 Fluorescence emission spectra of $\text{PNVA}(a)$, $\text{Tb}(\text{---})\text{-PNVA}(b)$, $\text{Tb}(\text{---})\text{-Gd}(\text{---})\text{-PNVA}(c)$ and $\text{Tb}(\text{---})\text{-La}(\text{---})\text{-PNVA}(d)$

改变显著。

比较配合物的荧光发射强度值(见表 4 和表 5)可以看出,在 303 nm 波长光激发下,各配合物均发出较强的特征荧光,并且出现先增大后减小的趋势。当掺入 La^{3+} 的摩尔比值为 1 0.01 时, $\text{Tb}(\text{ })\text{-La}(\text{)-PNVA}$ 的荧光增至最强,尤其相比 $\text{Tb}(\text{)-PNVA}$,在 490 和 546 nm 处分别增强了 6.16 和 5.32 倍,而钆掺入的摩尔量比为 1 0.08 时荧光增至最强,相比 $\text{Tb}(\text{)-PNVA}$,在 490 和 546 nm 处分别增强了 5.13 倍和 2.74 倍。这说明非荧光稀土离子 (La^{3+} 或 Gd^{3+}) 对 $\text{Tb}(\text{)-PNVA}$ 二元体系都有很好的荧光敏化作用,只需要加入极少量的非荧光稀土离子 (La^{3+} 或 Gd^{3+}) 就能使二元体系的荧光增强数倍,由图 5 看出,铽的特征发射峰位于可见光区且峰形尖锐,因此具有很好的单色性,通过以上对掺杂非荧光稀土离子的稀土高分子配合物的研究对制造稀土高分子荧光材料可以提供很好的借鉴,并且掺杂较轻的稀土离子 La^{3+} 荧光敏化效果要比较重的稀土离子 Gd^{3+} 效果要好。比较图 4(曲线 c, d) 和图 5(曲线 a),稀土掺杂配合物的吸收峰位与高分子配体 PNVA 的发射峰位部分重叠,说明配体 PNVA 与稀土掺杂配合物存在能量传递。稀土掺杂配合物出现增强的荧光发射,表明当非荧光稀土离子 (La^{3+} 或 Gd^{3+}) 加入到 $\text{Tb}(\text{)-PNVA}$ 中形成掺杂配合物后,存在配体吸收紫外光,跃迁到其激发单重态,并以非辐射弛豫到三重态能级。配体与 La^{3+} 或 Gd^{3+} 配位后通过 La^{3+} 或 Gd^{3+} 这一能量通道将能量传递给发光 Tb^{3+} 离子,从而使 Tb^{3+} 的荧光发射显著增强,产生了共发光效应,当加到一定量时,荧光强度反而降低,这是因为加入稀土离子量太多之后,稀土离子相互之间距离太短,出现了荧光猝灭现象^[14]。

Table 4 Fluorescence spectra peak position (nm) and intensities of the complexes

Complexes: (Tb()-La()-PNVA (0.5wt % Tb()))	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$		$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	
	/nm	I	/nm	I
(mol 比 Tb La) 1 0.005	489	347.832	546	531.465
1 0.01	490	430.186	548	857.053
1 0.03	489	413.076	546	636.813
1 0.05	490	323.632	548	543.865
1 0.07	489	325.678	546	530.054
1 0.1	489	320.712	546	515.556
1 0.5	490	258.139	545	462.256
1 3	490	239.265	548	420.652

2.5 温度对掺杂体系荧光强度的影响

考察了温度对混合体系荧光强度的影响,任选其中一摩尔比 $\text{Tb La} = 1 0.05$,分别在 20, 40, 60 下反应 24 h, 所得结果如表 6 所示。

Table 5 Fluorescence spectra peak position (nm) and intensities of the complexes

Complexes: (Tb()-Gd()-PNVA (0.5wt % Tb()))	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$		$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	
	/nm	I	/nm	I
(mol 比 Tb Gd) 1 0.01	490	193.392	545	229.144
1 0.05	489	383.702	546	584.293
1 0.08	489	374.846	546	602.399
1 0.1	489	299.681	546	371.329
1 1	490	155.301	546	318.346
1 3	490	78.558	546	138.069

Table 6 The effect of temperature on fluorescence intensity of doped system

	20	40	60
$\text{Tb}(\text{)-La}(\text{)-PNVA}$	546(504.652)	546(438.856)	546(334.035)
$\text{Tb}(\text{)-Gd}(\text{)-PNVA}$	546(485.578)	546(453.269)	546(265.213)

从表中可以看出,无论是掺钆还是掺镧体系,在室温 20 下荧光效果较好,而随着温度的升高荧光强度有下降的趋势,这可能是由于温度的升高,配合物分子内热运动加剧,能量容易耗散,导致荧光强度下降。

3 结 论

在 $\text{Tb}(\text{)-PNVA}$ 配合物中掺入非荧光稀土离子 (La^{3+} 或 Gd^{3+}) 之后,红外光谱、紫外光谱、XPS 光电子能谱及荧光光谱显示, La^{3+} 或 Gd^{3+} 很好的参与了高分子配体的配位。荧光光谱显示配合物在 490 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$) 和 546 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) 处显示较强的 Tb^{3+} 的特征荧光发射,掺镧或掺钆荧光强度都比 $\text{Tb}(\text{)-PNVA}$ 二元配合物显著增强,当铽与掺入镧的摩尔比值为 1 0.01 时,荧光强度达到最大,而当铽与掺入钆的摩尔比值为 1 0.08 时荧光强度达到最大,产生了共发光效应。掺镧获得的荧光效果要比掺钆较好。这一研究结果为研制多功能聚酰胺类医用功能材料提供借鉴。

参 考 文 献

- [1] Banks E, Okamoto Y, Ueba Y, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25: 359.
- [2] TANG Ji-yuan, ZHANG Wen-gong(唐吉渊, 章文贡). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (4): 480.
- [3] Chen C, Tano D, Akashi M. *Colloid Polym Sci.*, 1999, 277(5): 488.
- [4] ZHAO Dong-xu, LI Wen-lian(赵东旭, 李文连). *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*, 1998, 19(2): 370.
- [5] WANG Wen, WANG Lian-hui, LIN Mei-juan, et al(王文, 汪联辉, 林美娟, 等). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 2002, 15(3): 301.
- [6] WANG Hong-zuo, LI Zhi-an, SONG Gui-zhen, et al(王洪祚, 李志安, 宋桂珍, 等). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1994, 10(3): 27.
- [7] YANG Jing-he, ZHU Gui-yun(杨景和, 朱贵云). *Journal of Shandong University(Natural Sciences)(山东大学学报·自然科学版)*, 1986, (21): 133.
- [8] YANG Jing-he, ZHU Guiyun, Wu Bo. *Anal. Chim. Acta*, 1987, 198: 287.
- [9] SUN Bo, ZHAO Ying, XU Duan-fu, et al(孙波, 赵莹, 徐端夫, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1997, 17(2): 25.
- [10] ZHAO Ying, SUN Bo, WU Jin-guang, et al(赵莹, 孙波, 吴瑾光, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1997, 17(2): 77.
- [11] CAI Yan, CHEN Ming-qing, HUANG Xiao-hua, et al(蔡彦, 陈明清, 黄晓华, 等). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (4): 599.
- [12] HUANG Bao-gui, TAO Dong-liang, XU Yi-zhuang, et al(黄宝贵, 陶栋梁, 徐怡庄, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2001, 21(6): 740.
- [13] HUANG Liang, YU De-quan(黄量, 于德泉). *Application of UV Spectroscopy in Organic Chemistry(紫外光谱在有机化学中的应用)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1988. 31.
- [14] LIAN Xi-shan, MA Su-qing(连锡山, 马素青). *Chinese Rare Earth(稀土)*, 1999, 20(5): 7.

Study on Spectroscopic Properties of Rare Earth Complexes with Poly(*N*-Vinylacetamide)

SUN Yong¹, CHEN Ming-qing¹, LU Tian-hong^{2,3}, Mitsuru Akashi⁴, HUANG Xiao-hua^{1,2,*}

1. School of Chemistry and Materials, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China

2. College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China

3. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

4. Department of Molecular Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita 565-0871, Japan

Abstract Terbium-lanthanum(or gadolinium)-poly(*N*-vinylacetamide) complexes were synthesized and characterized by UV-Vis absorption spectroscopy, FTIR, XPS and fluorescence spectroscopy. The results of UV-Vis, FTIR and XPS suggested that terbium and lanthanum(or gadolinium) ions were bonded to amide group of PNVA polymer. Fluorescence experiment indicated that the characteristic emission intensity of terbium ion was greatly increased and possibly sensitized by lanthanum ion(or gadolinium). Moreover, the wavelengths of terbium characteristic emissions were changed slightly. Also the characteristic emission intensity of terbium ion doped with lanthanum ion was better than that with gadolinium ion.

Keywords Rare earth; Complexes; Fluorescence spectroscopy

(Received Nov. 30, 2004; accepted Mar. 16, 2005)

* Corresponding author