

稀土超分子纳米功能材料的组装及其荧光性质比较

尹 伟^{1,2} 张迈生^{*,1} 康北笙¹

(¹ 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

(² 广东教育学院化学系, 广州 510310)

本文在无水乙醇中制备了铕的四元、三元和二元系列配合物,当配体 Phen 和 TTA 共存时,协同发光效应使得 $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})_2$ 的荧光最强。在铕配合物和纳米级介孔分子筛 MCM-41 或 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$ 组成的超分子发光体系中,主体分子筛的疏水孔道环境有利于客体铕配合物的发光,说明主客体之间弱的相互作用会对复合的超分子纳米发光材料的荧光性质产生影响。

关键词: MCM-41 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$ 超分子纳米功能材料 发光
分类号: O644. 2

纳米技术是二十世纪末出现的新技术。纳米材料是纳米技术的重要组成部分^[1],并将成为二十一世纪高新技术的重要领域。MCM-41 为介孔分子筛^[2, 3],人工合成的纯硅胶基质纳米级的介孔分子筛 MCM-41,通过引入 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ 基团对其进行化学修饰成 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$,使分子筛孔道和颗粒的表面呈疏水性。本文用 Eu^{3+} 与邻菲咯啉 (Phen)、2-噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA) 和联吡啶 (D-py) 形成的四元、三元和二元系列配合物与上述二种分子筛组装成新的系列超分子纳米发光材料,并对它们的发光性能进行了比较。

1 实验部分

1.1 纳米级 MCM-41 和 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$ 的制备与表征

在超声波条件下以三甲基十六烷基溴化铵为模板剂、正硅酸乙酯为硅源合成了纳米级的介孔分子筛 MCM-41。MCM-41 和过量的三甲基氯硅烷在 CCl_4 气氛中回流 2h,减压馏去液体,把固态粉末在 110℃ 烘 2h,得白色 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$ 。产物的 X 射线粉末衍射分析确认它们为介孔分子筛^[2];高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析结果可清晰看到这二种分子筛的粒径大小约为 10~40nm,孔径约为 2.5~2.8nm,孔壁厚度约为 1nm。IR 和元素分析结果表明 MCM-41 中已成功引入了化学修饰基团 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。

1.2 铕的系列配合物乙醇溶液的制备

分别配制 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Phen、TTA、D-py 和 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 无水乙醇溶液。按一定比例将 Phen、TTA 和 D-py 的乙醇溶液滴加至 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的乙醇溶液中 (先特别说明均先滴加配体 Phen),制备的配合物浓度均为 $1 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的无水乙醇溶液。(1) Eu^{3+} : Phen: TTA: D-py = 1: 2: 1: 1(a); (2) Eu^{3+} : Phen: TTA: D-py = 1: 2: 1: 1(b) (Phen 与 TTA 先混合后滴加到 Eu^{3+} 无水乙醇溶液里,再滴加 D-py); (3) Eu^{3+} : Phen: TTA: D-py = 1: 2: 1: 1(c) (D-py 与 TTA 先混合后,滴加到 Eu^{3+} 无水乙醇溶液里,再加 Phen); (4) Eu^{3+} : Phen = 1: 4; (5) Eu^{3+} : Phen: TTA = 1:

收稿日期 2000-07-31。收修改稿日期: 2000-10-31。

中山大学科研基金 (No. 3200901),北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者 尹 伟,男,35 岁,在职博士生 研究方向 无机纳米超分子发光功能材料。

3: 1 ;(6) Eu^{3+} : Phen: TTA = 1: 2: 2 ;(7) Eu^{3+} : Phen: TTA = 1: 2: 2 (d 先加 TTA) ;(8) Eu^{3+} : Phen: TTA = 1: 1: 3 ;(9) Eu^{3+} : TTA = 1: 4。

1.3 铈的配合物与纳米级 MCM-41、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$ 的组装

分别取上述配合物 1、4、5、6、8、9 4.00mL 溶液分四次加到 100.0mg 的 MCM-41 或 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$ 中, 每次均把乙醇蒸干后, 用 10mL 无水乙醇洗涤组装物, 静置, 倾倒入上层清液, 重复二次。最后把 12 个组装物放置在 110℃ 烘箱中烘干过夜后, 在室温下, 进行荧光光谱测定。

2 结果与讨论

2.1 铈的四元、三元和二元配合物在无水乙醇溶液中的荧光光谱

在制备铈的四元配合物时, 如先滴加 Phen 后加其它配体, 那么所得样品的激发光谱 EX 和发射光谱 EM 几乎完全相同, 若后加 Phen 所得样品的 EX 光谱则有明显的不同且主发射峰 (615.1nm) 的强度最弱, 见图 1、图 2 及相关的荧光数据。说明先加 TTA 和 D-py 很可能会有配合物的异构体的形成, 先滴加 Phen 后加另外二种配体就可以不考虑空间异构对配合物荧光性质的影响。这种滴加配体的先后顺序对配合物结构的影响, 将进一步深入探讨。本文所涉及到的配合物如无特别说明都是先滴加 Phen, 后加其它配体制备而成的。

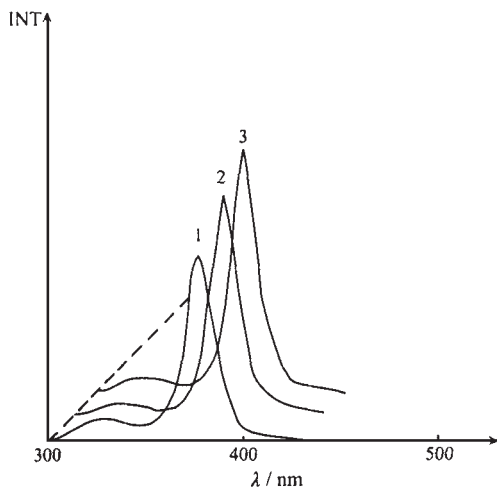


图 1 铈的四元配合物 $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})(\text{D-py})$ 的 EX 光谱图

Fig. 1 EX spectra of $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})(\text{D-py})$

1: (c), 2: (a), 3: (b)

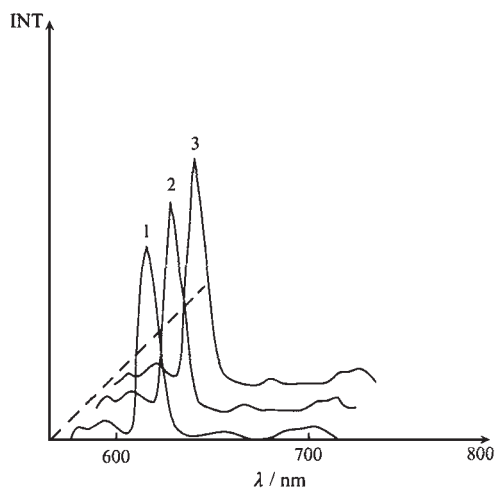


图 2 铈的四元配合物 $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})(\text{D-py})$ 的 EM 光谱图

Fig. 2 EM spectra of $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})(\text{D-py})$

1: (c), 2: (a), 3: (b)

铈和 Phen、TTA 形成的三元、二元配合物在无水乙醇溶液中的荧光光谱数据也列入表 1 中。从表 1 所列荧光光谱数据可以看出这一系列配合物存在如下发光规律: $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})_2$ 中 Phen 与 TTA 之比为 2: 2, 其荧光最强; 其它四元和三元配合物的 Phen 与 TTA 之比分别为 2: 1、3: 1 或 1: 3, 它们的荧光强度次强; 而在二元配合物中, Phen 和 TTA 不同时存在, 故其相对荧光强度则最弱。这说明 Phen 和 TTA 共存时, 存在配体协同发光效应, 而且作者认为当 Phen 和 TTA 共存于同一配合物时, 存在“配对协同”发光效应。这种效应的强弱与 Phen 和 TTA 形成的“配体对”数目的多少有关, “配体对”数越多, 荧光强度越强。

表 1 配合物荧光光谱数据

Table 1 Data for Fluorescent Spectra of Eu^{3+} Complexes in EtOH

complexes	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}(\text{INT}\%)$				
		$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
$\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})(\text{D-py})(\text{a})$	380.2	580.5(4.50)	593.2(6.93)	615.1(65.08)	651.7(2.56)	699.9(5.46)
$\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})(\text{D-py})(\text{b})$	380.0	580.7(4.79)	593.2(7.45)	615.1(70.85)	652.0(2.83)	699.9(6.04)
$\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})(\text{D-py})(\text{c})$	378.5	580.5(4.15)	593.0(6.47)	615.1(52.27)	652.0(2.48)	699.8(5.33)
$\text{Eu}(\text{Phen})_4$	331.9	581.2(0.89)	593.6(3.89)	617.1(10.82)	650.0(0.74)	693.4(2.14)
$\text{Eu}(\text{Phen})_3(\text{TTA})$	380.2	580.6(4.65)	593.1(7.43)	614.9(71.23)	652.2(2.67)	700.1(5.78)
$\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})_2$	382.8	580.6(4.96)	593.3(9.00)	614.2(100.00)	652.2(3.71)	700.3(6.97)
$\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})_2(\text{d})$	382.2	580.6(5.04)	593.2(8.68)	614.4(92.22)	652.2(3.64)	700.1(6.86)
$\text{Eu}(\text{Phen})(\text{TTA})_3$	383.8	580.6(3.59)	593.1(6.21)	614.4(69.40)	652.1(2.75)	700.0(6.92)
$\text{Eu}(\text{TTA})_4$	384.8	580.4(1.69)	593.1(2.67)	614.8(30.16)	652.2(1.57)	699.2(2.31)

$\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})_2$ 中有二对 Phen 与 TTA 形成的所谓“配体对”,而其它四元或三元配合物中只有一对 Phen 与 TTA 形成的“配体对”,二元配合物中则不存在“配体对”,所以它们才会有上述发光规律。 $\text{Eu}(\text{Phen})_4$ 主发射峰的波长为 617.1nm,比其它铕的配合物的主发射峰的波长相差 2nm,表明铕的配合物的配体场对 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁有较小程度的影响。

2.2 MCM-41 和 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$ 超分子体系的荧光光谱

根据有关化学键标准键长、键角^[4]和 Eu^{3+} 半径^[5],用几何作图法求出本文所涉及的配合物的裸配离子的直径都小于 1nm,而纳米分子筛 MCM-41 和 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$ 的孔径为 2.5 ~ 2.8nm,这种几何尺寸使得主客体之间能形成超分子体系。图 3、图 4 分别为组装的超分子样品 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41-Eu}(\text{Phen})(\text{TTA})_3$ 和 $\text{MCM-41-Eu}(\text{Phen})(\text{TTA})_3$ 的荧光光谱图。

十二种超分子组装产物的荧光数据列入表 2 中。从表 1、2 可以看出铕的配合物在无水乙醇中的最大激发波长 λ_{ex} 最长,与 MCM-41 形成超分子的最大激发波长 λ_{ex} 次之,在

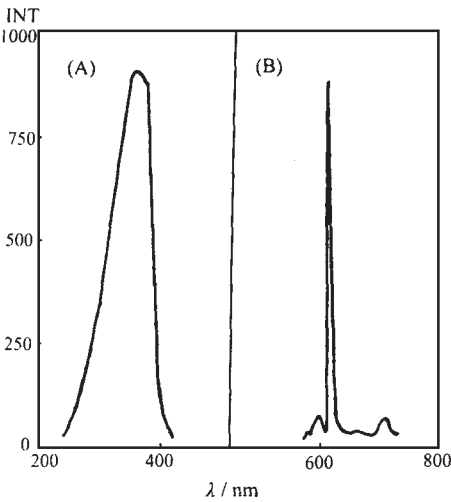


图 3 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41-Eu}(\text{Phen})(\text{TTA})_3$ 的荧光光谱图

Fig. 3 Fluorescent spectra of $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41-Eu}(\text{Phen})(\text{TTA})_3$ (A) EX; (B) EM

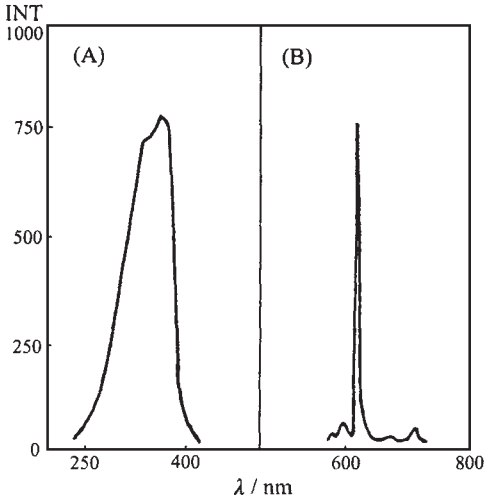


图 4 $\text{MCM-41-Eu}(\text{Phen})(\text{TTA})_3$ 的荧光光谱图

Fig. 4 Fluorescent spectra of $\text{MCM-41-Eu}(\text{Phen})(\text{TTA})_3$ (A) EX; (B) EM

(CH₃)₃Si-MCM-41 中最大激发波长 λ_{ex} 为最短 ;同一铂的配合物与 (CH₃)₃Si-MCM-41 所形成超分子的主发射峰强度比与 MCM-41 所形成超分子的都要强 ,说明分子筛颗粒和孔腔表面的疏水环境有利于超分子体系客体的发光。超分子体系 MCM-41-Eu(Phen)₄ 存在主发射峰 (614. 2nm) 和其肩峰 (617. 0nm) ,二者相差 2. 8nm, 大于 0. 5nm 的实验误差 ,说明二元 Eu(Phen)₄ 客体配合物中 Eu³⁺ 的电偶极跃迁 ⁵D₀ → ⁷F₂ 在此超分子体系的环境中产生了精细分裂峰。结果还表明 :(CH₃)₃Si-MCM-41-Eu(Phen)(TTA)₃ 荧光强度最强、MCM-41-Eu(Phen)(TTA)₃ 次之,它们都是强发光超分子纳米功能材料,有潜在的应用前景。

表 2 超分子纳米发光材料的荧光光谱数据

Table 2 Data for Fluorescent Spectra of NSM of Supramolecule

nanostructured fluorescent materials of supramolecule	λ _{ex} /nm	λ _{em} /nm		INT%	
MCM-41-Eu(Phen) ₄	301	614. 2	617. 0	4. 5	4. 1
(CH ₃) ₃ Si-MCM-41-Eu(Phen) ₄	302	617. 2		10. 5	
MCM-41-Eu(Phen) ₃ (TTA)	367. 8	613. 8		68. 6	
(CH ₃) ₃ Si-MCM-41-Eu(Phen) ₃ (TTA)	353. 7	614. 3		81. 0	
MCM-41-Eu(Phen) ₂ (TTA) ₂	378. 5	613. 2		74. 3	
(CH ₃) ₃ Si-MCM-41-Eu(Phen) ₂ (TTA) ₂	348. 7	613. 9		76. 8	
MCM-41-Eu(Phen)(TTA) ₃	364. 0	613. 6		81. 4	
(CH ₃) ₃ Si-MCM-41-Eu(Phen)(TTA) ₃	340. 2	613. 5		100. 0	
MCM-41-Eu(Phen) ₂ (TTA)(D-py)	364. 8	614. 0		63. 7	
(CH ₃) ₃ Si-MCM-41-Eu(Phen) ₂ (TTA)(D-py)	347. 3	614. 0		74. 3	
MCM-41Eu(TTA) ₄	343. 7	614. 0		2. 8	
(CH ₃) ₃ Si-MCM-41-Eu(TTA) ₄	340. 7	614. 2		15. 7	

参 考 文 献

[1] HAN Shun-Chang(韩顺昌) *Cailiao Kaifa Yu Yingyong*(*J. Development & Application of Material*), **1998**, **13**(1), 36.

[2] ZHANG Mai-Sheng(张迈生), YAO Yun-Feng(姚云峰), YANG Yan-Sheng(杨燕生) *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese J. Inorg. Chem.*), **2000**, **16**(1), 119.

[3] ZHANG Mai-Sheng(张迈生), CHEN Jie-Sheng(陈接胜), YANG Yan-Sheng(杨燕生) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(*Chem. J. of Chinese University*), **1999**, **20**(4), 526.

[4] LIAO Mu-Zhen(廖沐真), WU Guo-Shi(吴国是), LIU Hong-Lin(刘洪霖) *Methods of ab Initio Calculation in Quantum Chemistry*(量子化学从头计算方法), Beijing: Tsinghua University Press, **1984**, p176.

[5] PAN Dao-Ai(潘道皑), ZHAO Cheng-Tian(赵成天), ZHENG Zai-Xing(郑载兴) *Substance Structure* (物质结构) *2nd Edn.*, Beijing: High Education Press, **1989**, p623.

Encapsulation of the Functional Supramolecular NSM of Rare Earth and its Comparison of Fluorescence

YIN Wei^{1,2} ZHANG Mai-Sheng^{*,1} KANG Bai-Sheng¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(² Department of Chemistry, Guangdong Education Institute, Guangzhou 510310)

Europium complexes, $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})(\text{D-py})$, $\text{Eu}(\text{Phen})_x(\text{TTA})_y$ ($x = 3, 2, 1$; $y = 1, 2, 3$), $\text{Eu}(\text{Phen})_4$ and $\text{Eu}(\text{TTA})_4$ were prepared in EtOH solutions. The fluorescent intensity of $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{TTA})_2$ in EtOH is the strongest due to the synergy effect of Phen and TTA. Supramolecular functional NSM (nanostructured materials) that the guest complexes were encapsulated in the non-polar channels of mesoporous molecular sieve $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$ are stronger than supramolecular functional NSM that the guest complexes were encapsulated in the polar channels of mesoporous molecular sieve MCM-41 in fluorescence. The experimental result indicates that the interactions between host and guest can influence the fluorescent property of NSM.

Keywords: MCM-41 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-MCM-41}$ functional NSM of supramolecule
fluorescence