

新型超分子复合发光材料——联吡啶氮氧化物 钕配合物-蒙脱土的室温固相插层组装及发光性能

蒋 维^{1,2} 唐 瑜¹ 刘伟生¹ 谭民裕^{*1}

(¹ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

(² 茂名学院应用化学系, 茂名 520000)

关键词: 钕配合物; 蒙脱土; 固相插层组装; 超分子作用; 复合发光材料

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2235-04

Novel Supramolecular Composite Materials, Eu(III) Complex with BipyO₂-montmorillonite: Solid-solid Intercalation Assembly at Room Temperature and Luminescent Properties

JIANG Wei^{1,2} TANG Yu¹ LIU Wei-Sheng¹ TAN Min-Yu^{*1}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(² Department of Applied Chemistry, Maoming College, Maoming, Guangdong 525000)

Abstract: Eu(III) complexes with bipyO₂ ligand were intercalated into the interlayer spacing of montmorillonite (MMT) by solid-solid ion exchanging and coordination reaction of bipyO₂ with the Eu³⁺ ion existing in the interlayer spacing of Eu-MMT at room temperature, respectively. The obtained luminescent supramolecular composite materials, [Eu(bipyO₂)₄Cl₂]⁺-MMT and [Eu(bipyO₂)₄]³⁺-MMT were characterized by elemental analysis, XRD and FTIR spectroscopy. At the same time, the luminescent properties of the materials were also studied. The results show that the intercalation assembly materials have regular layered structures and good luminescent properties. They emit characteristic red emissions of Eu³⁺ strongly under ultraviolet light excitation. The relative luminescence intensities of the unit mass of Eu³⁺ of intercalation assemblies are much better than that of the corresponding pure Eu³⁺ complex possibly due to the rigid layered structures of the materials and the supramolecular interaction between the host layers and the guest complex ions.

Key words: europium(III) complex; montmorillonite; solid-solid intercalation assembly; supramolecular interaction; luminescent composite material

0 引 言

稀土有机配合物的发光性能优良,但光、热、化学稳定性较差,限制了其在很多领域的实际应用,而无机基质材料具有良好的光、热和化学稳定性,

尤其是层状、多孔固体等有组织的刚性无机介质主体能改变客体分子的结构环境和化学微环境,从而显著影响客体分子的发光性能^[1-4]。因此,将二者复合,是改善稀土有机配合物性能、开发新型稀土发光材料、拓宽稀土发光配合物应用领域的新途径。

收稿日期:2006-04-17。收修改稿日期:2006-08-03。

国家自然科学基金资助项目(No.20401008)。

*通讯联系人。E-mail: tangyu@lzu.edu.cn

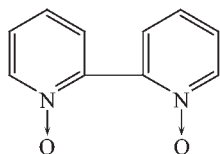
第一作者:蒋 维,男,48岁,副教授,在职博士生;研究方向:稀土配合物发光材料。

近 10 多年来,人们已相继将稀土发光配合物组装到无机基片上^[5]、无机固体层状物的层板间^[6,7]、无机固体多孔物质的孔道内^[4]或用溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 凝胶基质玻璃中^[8,9],制备出了多种性能良好的超分子复合发光材料。天然蒙脱土属于 2:1 型层状硅酸盐晶体,晶层带负电荷,层间填充着 K⁺、Na⁺、Ca²⁺等的水合阳离子,它们易与外界无机或有机阳离子进行交换,且二维层板空间可因此而膨胀^[10],这使人们能够将不同的功能基团引入蒙脱土层板间,制备出多种复合功能材料^[10-12]。低热固相反应法是近年来备受关注的—种高效、低能耗、绿色的无机合成方法,已被用于固体功能材料的制备^[13]。本工作用此法将铕(Ⅲ)的联吡啶氮氧化物配合物插层组装到了蒙脱土的层板间,制备出了一类具有良好发光性能的新型层柱超分子复合发光材料,其单位质量 Eu(Ⅲ)的相对荧光强度明显优于相应纯铕配合物。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

EuCl₃·6H₂O 用 99.99% 的 Eu₂O₃ 与 1:1 HCl 反应制备;钠基蒙脱土(Na-MMT),工业纯,其阳离子交换容量(CEC)为 85 meq/100 g(河北张家口市清河化工厂提供);配体 2,2'-联吡啶-N,N'-二氧化物(bipyO₂)按文献^[14]方法合成,其结构式如下所示;其余均为市售分析纯试剂。



式 1 配体 bipyO₂ 的分子结构

Scheme 1 Molecular structure of the ligand bipyO₂

C、H、N 含量用德国 Elementa Vario 型元素分析仪测定;材料中 Eu 的含量用美国 IRISER/S 型全谱直读式电感耦合等离子体发射光谱仪测定;红外光谱用美国 Nicolet Nexus 670 型 FTIR 红外光谱仪测定(KBr 压片,摄谱范围 4 000~400 cm⁻¹);紫外光谱用美国 Lambda-35 型紫外光谱仪测定;粉末 X 射线衍射用日本岛津 XRD-6000 型粉末衍射仪测定(Cu Kα 谱线);荧光光谱用日本产 F-4500 荧光光谱仪测定。

1.2 铕基蒙脱土(Eu-MMT)的制备

将 1 g Na-MMT 用 20 mL 蒸馏水充分溶胀,制成浆液,调节浆液 pH≈5;搅拌下将 10 mL 0.15

mol·L⁻¹、pH≈5 的 EuCl₃ 水溶液滴入 Na-MMT 浆液中,室温下搅拌 24 h(或超声振荡 40 min);离心沉降,沉淀用 pH≈5 的 HCl 溶液反复洗涤至洗涤液中无 Eu³⁺离子,再用乙醇洗涤沉淀数次,吹干溶剂后,研细,用真空干燥箱在 50 ℃温度下真空干燥 8 h,置于真空干燥器中备用。

1.3 配合物的制备

[Eu(bipyO₂)₄Cl₂]Cl·6H₂O 参考文献^[15]制备。元素分析(括号内为理论值,%):C 42.87 (42.93),H 4.18 (3.96),N 9.79(10.01),Eu 15.39(15.72);摩尔电导 Λ_m(乙醇溶液,配合物浓度为 1 mmol·L⁻¹)为:42.0 S·cm²·mol⁻¹;IR(ν / cm⁻¹):1 625 (C=N),1 424,1 475(C=C),848,1 234,1 256(N-O),343(Eu-O)。

1.4 复合发光材料的插层组装

1.4.1 [Eu(bipyO₂)₄Cl₂]⁺-MMT 的插层组装

分别称取干燥的 Na-MMT 0.2 g 和铕配合物 0.34 mmol,在充满干燥氩气的手套箱中,用玛瑙研钵分别研磨 15 min,再将两物质混合均匀后研磨约 1 h,测定反应混合物 XRD 后,再用乙醇洗涤混合物,除去未插层的铕配合物,吹干溶剂,在 50 ℃的真空干燥箱中真空干燥 8 h,置于真空干燥器中备用。

1.4.2 [Eu(bipyO₂)₄]³⁺-MMT 的插层组装

用配体 bipyO₂ 与 Eu-MMT 进行固相反应(方法同上;反应物 bipyO₂ 与 Eu-MMT 中 Eu³⁺的物质的量之比为 4:1;测定完 XRD 后,反应混合物用甲醇洗涤)。

2 结果与讨论

2.1 复合发光材料的超分子层柱结构

图 1 为样品粉末的 X 射线衍射图。图 1a 中 2θ=8.06°处的(001)衍射峰为 Na-MMT 层柱结构的特征衍射峰,相应层间距 d₀₀₁=1.10 nm。上述 1.4.1 和 1.4.2 插层组装所得复合材料的 001 衍射峰分别向 2θ 小角方向移动至图 1b 中 2θ=4.80°处和图 1c 中 2θ=4.90°处,相应层间距 d₀₀₁ 则增大到 1.83 nm 和 1.80 nm,扣除 MMT 层板厚度 0.96 nm^[12],2 种复合材料层板间通道高度分别为 0.87 nm 和 0.84 nm,这与根据键参数^[16]和 Eu³⁺半径(0.112 nm)所近似估算的配离子 [Eu(bipyO₂)₄Cl₀₋₂]ⁿ⁺(n=1~3)的直径 0.8~0.9 nm 相近,说明配离子已插入 MMT 中并以单层形式分布于 MMT 层板间。复合材料 XRD 图的(001)衍射峰尖锐且强度较大,说明室温固相插层所得复合材

料仍保持了 MMT 规整的层柱结构。1.4.1 所得复合材料中元素 N、Eu 质量比实测值为 0.73, 与 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{bipyO}_2)=1:4$ 铕配离子的 N、Eu 质量比计算值 0.74 相近, 且该材料的远红外谱图中出现了 M-Cl 键振动峰(282 cm^{-1}), 推测其层间配离子为 $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4\text{Cl}_2]^+$ 。1.4.2 所得材料中元素 N、Eu 质量比实测值为 0.67, 小于 0.74, 推测层间配离子以 $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4]^{3+}$ 为主, 同时也有少量 $n(\text{bipyO}_2):n(\text{Eu}^{3+})<4$ 的 $\text{Eu}(\text{III})$ 配离子在层间生成。配离子插层所得复合材料的 IR 谱图中也出现了相应纯配合物的特征峰, 其中 C=C 和 N-O 键的振动略移向高波数, 而 Eu-O 配位键略移向低波数。如 1.4.2 所得材料的主要特征峰为(C=N 振动峰被 MMT 的振动峰掩盖)为: $1\ 426, 1\ 478(\text{C}=\text{C})$, $848, 1\ 238, 1\ 257(\text{N}-\text{O})$ 和 $341\text{ cm}^{-1}(\text{Eu}-\text{O})$ 。这可能是由于配离子插层后受 MMT 刚性层状结构以及配离子与层板之间超分子作用的影响, 其 Eu-O 配位键

略有减弱, 2 个吡啶环及 2 个 N-O 键之间的共轭程度则因 N-O 键上 O 原子孤电子对与吡啶环共轭程度的增强而有所增加, 从而使 C=C 键和 N-O 键的双键性略有增加。插层后配合物的 IR 谱这些变化为铕配离子已通过室温固相反应插入 MMT 层板间并与层板之间以超分子作用(此处主要为静电作用)结合成层柱晶体的推测提供了证据。在上述室温固相插层组装的研磨过程中, 配合物的结晶水和 Na-MMT($\text{Eu}-\text{MMT}$)的层间水可能在反应物表面形成了微溶熔区, 而物质的扩散和反应主要在微溶熔区进行^[17]。

2.2 复合发光材料的发光性能

3 种化合物在紫外光激发下均可发出较强的 Eu^{3+} 红色特征荧光。室温下, 用 3 种化合物各自的最佳激发波长激发测得的发射光谱很相似(见图 2), 都同时在 580, 591 和 613 nm 左右出现 3 个发射峰, 分别归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J(J=0, 1, 2)$ 跃迁, 其中都以位于 613 nm 左右的电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 相对强度最大, 远远大于磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的相对强度, 说明配离子插层后, Eu^{3+} 不处于对称中心, 所得复合发光材料的荧光单色性良好。铕配合物、 $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4\text{Cl}_2]^+-\text{MMT}$ 和 $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4]^{3+}-\text{MMT}$ 中 Eu^{3+} 的质量分数分别为 15.58%, 4.07% 和 4.23%, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁相对强度分别为 1 891, 1 486, 和 890, 由此可推算出 3 种化合物中单位质量 Eu^{3+} 相对荧光强度比值为 1:2.89:1.73, 说明插层所得复合材料的相对荧光强度虽比相应纯铕配合物弱, 但单位质量 Eu^{3+} 相对荧光强度却明显高于纯铕配合物。这可能是由于 MMT 的刚性层状结构以及配离子与层板之间的超分子作用增大了配体中 2 个吡啶环和 2 个 N-O 键的共轭程度和刚性, 使得配体的最低激发三

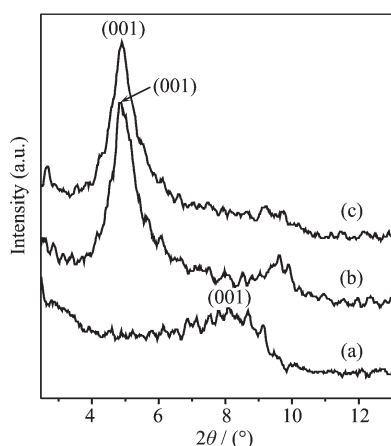


图 1 (a) Na-MMT, (b) $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4\text{Cl}_2]^+-\text{MMT}$ 和 (c) $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4]^{3+}-\text{MMT}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) Na-MMT, (b) $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4\text{Cl}_2]^+-\text{MMT}$ and (c) $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4]^{3+}-\text{MMT}$

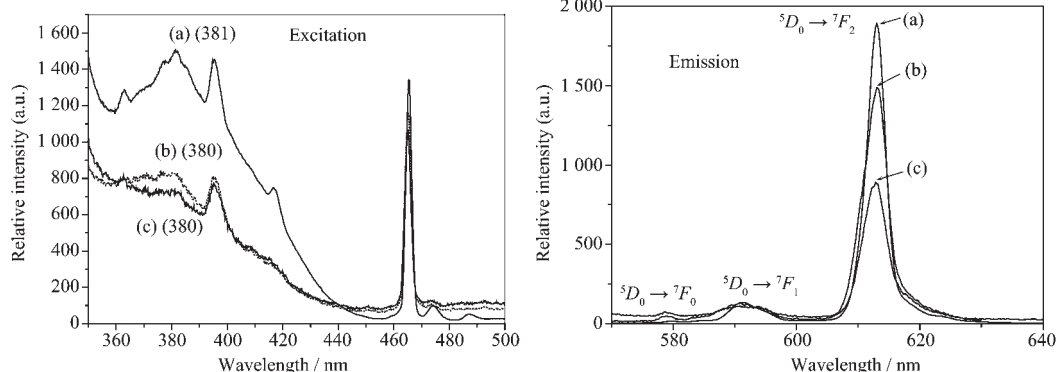


图 2 (a) $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4\text{Cl}_2]^+-\text{MMT}$ 和 (c) $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4]^{3+}-\text{MMT}$ 的激发光谱和发射光谱

Fig.2 Excitation and emission spectra of (a) $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4\text{Cl}_2]^+-\text{MMT}$ and (c) $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4]^{3+}-\text{MMT}$

重态与 Eu^{3+} 的 5D_0 能级匹配得更好, 从而使配体能更有效地敏化 Eu^{3+} 离子发出其特征荧光。此外, MMT 层间刚性环境对配合物的限制作用, 可减少发光中心因振动引起的非辐射跃迁机会, 对复合材料中 Eu^{3+} 离子的发光强度也有一定的影响。用铕配合物与 Na-MMT 固相插层所得复合材料的相对荧光强度明显优于用配体 bipyO₂ 与 Eu-MMT 固相反应所得复合材料, 可能主要是因为后者的配位反应是在 MMT 狭小的层间进行, 限制了配体与 Eu^{3+} 的配位, 使两者的平均配位比低于 4:1, 配体的“天线效应”发挥得不如前者好, 且生成的配离子易局部聚集而引起局部荧光浓度猝灭。

参考文献:

- [1] XU Qing-Hong(徐庆红), LI Hong-Wu(李洪武), LI Lian-Sheng(李连生), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2003**, **24**(10):1758~1760
- [2] Innocenzi P, Kozuka H, Yoko T. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 2285~2291
- [3] Knops-Gerrits, De Schryver F C, van de Auweraer M, et al. *Chem. Eur. J.*, **1996**, **2**(5):592~599
- [4] Alvaro M, Forues V, Garcia S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:309~315
- [5] JIANG Wei, WANG Ke-Zhi, HUANG Chun-Hui, et al. *J. Rare Earths*, **1995**, **13**(4):241~245
- [6] Xu Q H, Fu L S, Li L S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**:2532~2536
- [7] Gago S, Pillinger M Sa, Ferreira R A, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:5803~5809
- [8] Jin T, Tsutsumi S, Deguchi Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(10):L195~L197
- [9] ZHANG Hong-Jie(张洪杰), Fu Lian-She(符连社), LIN Jun(林 君), et al. *Faguang Xuebao(Chinese J. Lumin.)*, **2002**, **23**(3):228~232
- [10] LI Hai-Yan(李海艳), LI Qiang(李 强). *Huaxue Jinzhan (Progress in Chemistry)*, **2003**, **15**(2):135~140
- [11] SHI Hen-Zhen(石恒真), CHENG Jian-Guo(陈建国), LI Ming(李 敏). *Huaxue Tongbao(Chem. Bull.)*, **1998**, **5**:12~14
- [12] Borah M, Ganguli J N, Dutta D K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, **203**:171~179
- [13] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Inorganic Synthesis and Preparation Chemistry(无机合成与制备化学)*. Beijing: Higher Education Press, **2001**. 59~77
- [14] Simpson P G, Vinciguerra A, Qmagliano J V. *Inorg. Chem.*, **1963**, **2**(2):282~285
- [15] TAN Min-Yu(谭民裕), TANG-Ning(唐 宁), ZHAI Yin-Li(翟应离), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1985**, **6**(7):577~582
- [16] XIA Yu-Yu(夏玉宇). *Handbook of Chemical Laboratory(化学实验室手册)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2004**. 83
- [17] TANG Xin-Cun(唐新村), HUANG Bo-Yun(黄伯云), HE Yue-Hui(贺跃辉). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(1):12~14