

文章编号:1674-2869(2011)07-0060-03

Sm(HTH)₃Phen 在改性 MCM-41 中的组装及发光性质

郭俊芳, 鄢国平, 郑华明

(武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:利用缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷对 MCM-41 进行改性, 将稀土配合物 Sm(HTH)₃Phen(HTH = 4,4,5,5,6,6,6-七氟-1-(2-噻吩基)-1,3-己二酮, phen = 1,10-邻菲啰啉)组装到 MCM-41 及改性的 MCM-41 的孔道中, 利用 XRD, ²⁹Si 核磁共振光谱, 固体漫反射光谱等对其结构进行了表征, 并研究组装体的发光性质. 结果表明, 相比纯配合物, Sm(HTH)₃Phen 在两种改性及未改性 MCM-41 中的发光纯度得到提高, 组装体的激发光谱发生了蓝移. 对比三种组装材料, 对 MCM-41 表面进行改性可以有效地提高组装体的发光强度.

关键词:改性; 组装; 稀土配合物; 发光; 色纯度

中图分类号: O616

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.017

0 引 言

稀土有机配合物由于具有窄带发射和长的发光寿命受到了人们的普遍关注. 但其光、热稳定性较差, 限制了其应用. 一种解决方法是将稀土配合物作为客体分子, 组装到光、热稳定性好的无机基质中, 从而提高稀土配合物的光、热稳定性, 避免稀土配合物的浓度淬灭, 改善其发光性能. 中孔材料 MCM-41 具有大的孔径且孔分布均匀, 孔径范围为 2-10 nm, 具有良好的热稳定性, 被公认为一种理想的无机载体^[1]. 目前, 将客体分子组装到中孔主体材料中, 已有广泛的报道, 但将稀土配合物组装到该类基质中的报道则较少^[2,3], 而且配合物和基质之间的作用机制并不清楚. 因此, 研究以 MCM-41 为主体材料和稀土配合物的组装, 对于深入了解主、客体的相互作用以及这种作用对于光物理性质的影响、稀土配合物组装体的发光机制及其应用都具有重要的指导意义. 由于 MCM-41 孔内壁上含有大量的硅羟基, 而羟基的存在, 将严重淬灭稀土配合物的荧光. 在本工作中, 我们以两种不同的硅烷试剂, 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)和甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷(TMSPMC), 对 MCM-41 的表面进行改性, 得到了具有不同化学微环境的主体材料. 并以 MCM-41 和

改性的 MCM-41 作为主体材料, 与稀土配合物 Sm(HTH)₃Phen 进行组装, 利用 XRD, ²⁹Si 核磁共振光谱, 固体漫反射光谱等对其结构进行了表征, 并对组装体的发光性质进行了研究.

1 实验部分

1.1 材料的制备

MCM-41 和稀土配合物 Sm(HTH)₃Phen 的制备方法参见文献[4,5].

1.1.1 MCM-41 的烷基化修饰 称取灼烧后的 MCM-41 0.1 g, 加入到 10 mL 0.1 mol/L 的 GPTMS 或 TMSPMC 的氯仿溶液中, 室温下搅拌 24 h, 过滤, 用氯仿和二氯甲烷反复洗涤, 室温下晾干. 所制得的改性的 MCM-41 分别记为 G-MCM-41 和 T-MCM-41. 表面改性的过程如图 1 所示.

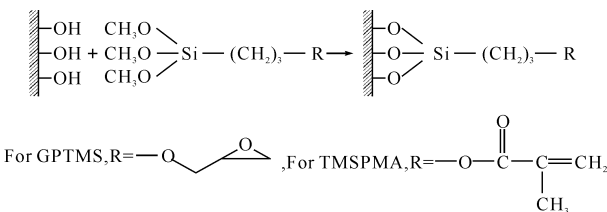


图 1 GPTMS 和 TMSPMA 对 MCM-41 的表面改性

Fig. 1 Surface-modified process by GPTMS and TMSPMA

收稿日期: 2011-06-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21001085), 湖北省自然科学基金资助项目(2010CDB11104), 武汉工程大学科学研究基金(11105032).

作者简介: 郭俊芳(1976-), 女, 山东聊城人, 副教授, 博士. 研究方向: 无机功能材料.

1.1.2 Sm(HTH)₃Phen 在无机基质中的组装

将 10 mg 配合物 Sm(HTH)₃Phen 和 0.1 g MCM-41 或改性的 MCM-41 混合,加入 10 mL 氯仿,室温搅拌 48 h,过滤,用氯仿反复洗涤至滤液在紫外灯下无配合物的荧光为止,室温下干燥,所得材料分别记为: Sm-MCM-41, Sm-G-MCM-41 和 Sm-T-MCM-41.

1.2 仪器与试剂

试剂均为分析纯,市售直接使用. XRD 光谱采用 Rigaku D/max-Ⅱ B X-射线粉末衍射仪测定, Cu/石墨靶. ²⁹Si MAS NMR 核磁共振光谱采用 Unity-400 NMR 型核磁共振仪. 固体漫反射光谱采用 Cary 500 UV-VIS-NIR 光谱仪测定. 激发和发射光谱采用美国产 SPEX FL-2T2 型荧光光谱仪测定,激发光源为 450 W 氙灯.

2 结果与讨论

MCM-41、G-MCM-41 和 T-MCM-41 的 ²⁹Si-MAS-NMR 如图 2 所示,以 Q²、Q³、Q⁴ 分别代表(HO)₂Si(OSi)₂、(HO)Si(OSi)₃、Si(OSi)₄ 结构单元. 未改性的 MCM-41 的 Q²、Q³、Q⁴ 的化学位移分别为-95.9, -103.7, -111.8. 在 GPTMS 改性的 MCM-41 的 ²⁹Si-MAS-NMR 谱中, Q⁴ 的强度增强, Q²、Q³ 的强度减弱; TMSPMC 改性的 MCM-41, 结果与 G-MCM-41 相似,只是 Q⁴ 成了主要的共振峰. Q²、Q³ 相对强度减小,这说明结构单元(HO)₂Si(OSi)₂和(HO)Si(OSi)₃含量减少,证明了 MCM-41 被 GPTMS 和 TMSPMC 改性. 另外在 G-MCM-41 的 ²⁹Si-MAS-NMR 谱图中,化学位移为-43.7、-53.5 和-61.9 来自于改性试剂 GPTMS, 分别对应于 T¹、T² 和 T³ (T^m = RSi(OSi)_m(OCH₃)_{3-m}, m = 1~3)基团中 Si 的化学位移峰. T-MCM-41 的 ²⁹Si-MAS-NMR 中, T² 和 T³ 对应的化学位移为-57.8 和-64.3. T 类峰的出现进一步证实了两种烷基化试剂嫁接到了 MCM-41 的孔道表面上.

MCM-41 与改性后的 MCM-41 及 Sm(HTH)₃phen 组装体均具有良好的有序性,在 2°<2θ<6° 范围内出现典型的介孔 MCM-41 的 3 个衍射峰,它们分别归属于(100), (110), (200) 晶面的衍射. 组装前后 MCM-41 的 XRD 基本没有发生变化,说明组装过程中,配合物的引入没有改变 MCM-41 的刚性结构. 组装体 XRD 未发现有稀土配合物晶体本身的衍射峰,说明配合物以分子状态均匀地分散到分子筛孔道中.

图 3 为配合物和组装体的固体紫外漫反射

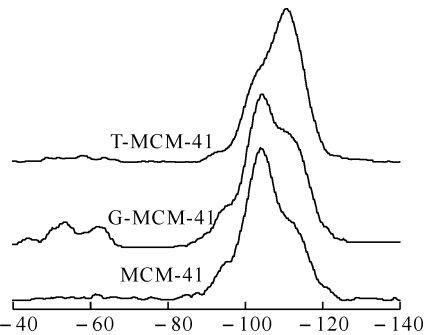


图 2 MCM-41、G-MCM-41 和 T-MCM-41 的 ²⁹Si NMR 谱
Fig. 2 ²⁹Si MAS NMR spectra of MCM-41, G-MCM-41 and T-MCM-41

图. 稀土配合物 Sm(HTH)₃Phen 的紫外吸收发生在 269、291 和 377 nm (a) 处, Sm-MCM-41 (b)、Sm-G-MCM-41 (c) 和 Sm-T-MCM-41 (d) 的吸收带在 226、266 和 348 nm 处. 相对于纯配合物, 组装体的主要吸收带发生了蓝移, 表明稀土配合物已被组装到 MCM-41 分子筛体系中. MCM-41 的烷基化改变了孔道内的化学环境, 当掺入稀土配合物后, 稀土配合物的配体与孔道内的化学环境改变了 Sm³⁺ 的对称格位, 从而使得稀土配合物周围环境的极性增加, 这一点可以从固体紫外漫反射光谱图中吸收带的蓝移得到证明.

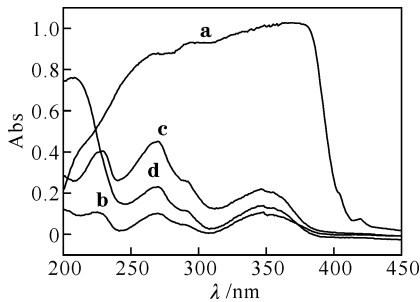


图 3 紫外漫反射吸收光谱
Fig. 3 UV-visible absorption spectra

注: a. Sm(HTH)₃Phen; b. Sm-MCM-41; c. Sm-G-MCM-41; d. Sm-T-MCM-41.

图 4 给出了 Sm(HTH)₃Phen, Sm-MCM-41 (a), Sm-G-MCM-41 (b) 和 Sm-T-MCM-41 (c) 的激发发射光谱. 纯配合物 Sm(HTH)₃Phen 的最大吸收峰为 388 nm, 特征发射峰为 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} (565 nm), ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} (劈裂为 600、605 和 611 nm), ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} (648 nm), ⁴G_{5/2} → ⁶H_{11/2} (712 nm). 然而, 组装体的最大吸收峰发生了蓝移, 发射谱也与纯配合物不同, 比如: ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} 跃迁带(610 nm 处)为最强的发射, 其它发射峰基本消失. 这表明组装体的发光色纯度有较大的提高. 另外, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} 跃迁带的强度随 Sm-MCM-41、Sm-G-MCM-41、Sm-T-MCM-41 的顺序增强, 说明 MCM-41 表面的羟基改性增强了稀土配合物的发光.

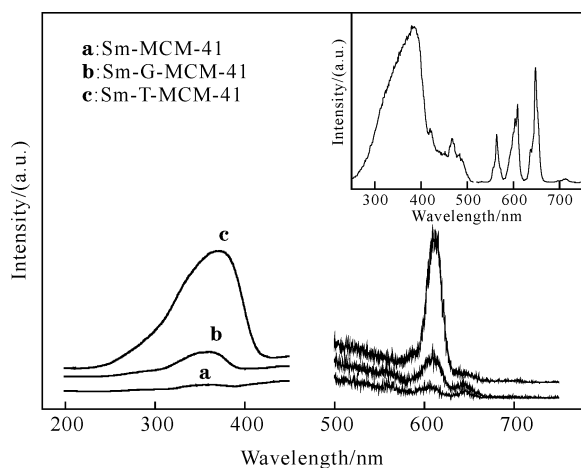


图 4 $\text{Sm}(\text{HTH})_3\text{Phen}$ 的激发发射光谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra.

3 结 语

通过上述工作成功地将稀土配合物 $\text{Sm}(\text{HTH})_3\text{Phen}$ 组装到了 MCM-41 及两种改性的 MCM-41 中,并通过紫外光谱、荧光光谱分析等测试手段证明了稀土配合物分散在分子筛 MCM-41 中。相比纯稀土配合物,组装体的激发光谱发生了蓝移,发射光谱具有更高的发光色纯度。对比三种

组装材料,对 MCM-41 表面进行改性可以有效地提高组装体的发光强度。

参考文献:

- [1] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J M, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. J Am Chem Soc, 1992 (114): 10834 - 10843.
- [2] Sanchez C, Lebeau B, Chaput F, et al. Optical properties of functional hybrid organic - inorganic nanocomposites [J]. Adv. Mater, 2003(15): 1969 - 1994.
- [3] Zhou B, Wei C P, Peng C J, et al. Study on the properties of the photoluminescence material Tb (aspirin) 3phen - MCM - 41 [J]. J Coord Chem, 2010,63(10):1752 - 1762.
- [4] Zhang J Y, Luz Z, Goldfarb D. EPR Studies of the Formation Mechanism of the Mesoporous Materials MCM - 41 and MCM - 50 [J]. J Phys Chem B, 1997 (101):7087 - 7094.
- [5] Melby L R, Rose N J, Abramson E, et al. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes [J]. J Am Chem Soc, 1964(86): 5117 - 5125.

Incorporation of rare - earth complex $\text{Sm}(\text{HTH})_3\text{Phen}$ into surface - modified MCM - 41 and their photophysical properties

GUO Jun - fang, YAN Guo - ping, ZHENG Hua - ming

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The rare earth complex, $\text{Sm}(\text{HTH})_3\text{phen}$ ($\text{HTH}=4,4,5,5,6,6,6$ - heptafluoro - 1 - (2 - thienyl) - 1,3 - hexanedione, phen = 1,10 - phenanthroline), was incorporated into surface - modified mesoporous molecular sieve MCM - 41 via reactions of the surface Si - OH with different silylation reagents such as 3 - glycidoxypyltrimethoxysilane and 3 - (trimethoxysilyl) propylmethacrylate and their photophysical properties were studied. The results show that the surface silylation of MCM - 41 provides a unique chemical environment for the incorporated rare earth complex. When the rare earth complex $\text{Sm}(\text{HTH})_3\text{phen}$ was incorporated into the unmodified or modified MCM - 41, the maximum wavelengths from excitation and emission spectra shifted toward shorter wavelengths. The emission intensity and color purity of the complex in these surface - silylated MCM - 41s changed dramatically compared with the pure rare earth complex.

Key words: modification; assembly; rare earth complex; luminescence; color purity

本文编辑:陈小平