

稀土有机配合物/树形分子/蒙脱土纳米复合材料的制备及光学性能研究*

莫尊理, 王君, 牛贵平, 陈红, 王国瑞, 冯超

(西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

摘要 选择荧光性能较强的稀土元素 Eu 为金属发光中心, β -二酮为配体, 低代树形分子为掺杂剂, 合成了高配位数的掺杂树形分子 β -二酮配合物; 并以蒙脱土为刚性体, 采用插层法制得高荧光强度的稀土有机配合物/树形分子/蒙脱土纳米材料。分析结果表明, 稀土有机配合物/树形分子/蒙脱土荧光材料较同类稀土有机配合物的荧光性能明显增强。

关键词 稀土配合物 树形分子 蒙脱土 荧光性能

Preparation and Luminescent Properties of Rare Earth Organic Complexes/PAMAM/MMT Nanocomposite

MO Zunli, WANG Jun, NIU Guiping, CHEN Hong, WANG Guorui, FENG Chao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract In this paper, the rare earth Eu is chosen as centre of luminescence, β -diketone as ligand, low-generation PAMAM dendrimers as functional dopant, and then the high ligand β -diketone compound is prepared. Then, choosing MMT as rigid body, the rare earth organic complexes/PAMAM/MMT nanocomposite is prepared. The relation between their fluorescence intensity and the content of doped PAMAM is also discussed. The experimental results show that the PL intensity of Eu^{3+} is sensitized by Hacac and PAMAM, and the fluorescence property of Eu acetylacetonate is enhanced.

Key words rare earth organic complexes, PAMAM, MMT, fluorescence property

0 引言

稀土金属离子作为发光材料的发光中心, 已被无机及有机材料研究者广泛关注^[1,2]。Okamoto 等通过配位或聚合方法将稀土离子键合到高分子链上获得高分子稀土金属配合物, 并对其发光性质进行了研究^[3]。含有发光稀土离子的聚合物兼具稀土离子的发光性能和聚合物易加工的特点^[4-6], 将稀土引入聚合物基体中, 制备高稀土含量的新型荧光材料, 对研究新型荧光复合材料有重要意义。树形分子具有独特的结构、性能以及能与多种金属离子形成配合物的特性^[7,8], 表面具有大量的生色团和助色团 C=O、C=C 等, 为分子产生紫外-可见吸收提供了条件, 并可作为第二配体来制备树形分子掺杂稀土有机配合物, 此研究还未见报道。本实验以乙二胺为内核, 由丙烯酸甲酯和乙二胺与内核、进而与内核的衍生物规则交替地发生烯的亲电加成反应和酰胺化缩合反应, 分别合成了半代和整代 ($G=0, 5, 1$) 树枝状分子^[9-11], 并将其作为第二配体与稀土离子发生配位, 合成了掺杂树形分子的稀土有机配合物。同时, 以蒙脱土为无机层状物和刚性体, 在纳米级实现了有机配合物与蒙脱土的插层复合, 增强了有机配合物的热稳定性和力学性能, 拓展了蒙

脱土在有机-无机复合材料中的应用, 制备出新的掺杂低代树形分子的乙酰丙酮铕/蒙脱土荧光复合材料。

1 实验

1.1 试剂和仪器

蒙脱土(300目, 阳离子可交换量为 0.70mmol/g), 使用前纯化并转化为有机蒙脱土; 乙二胺, 丙烯酸甲酯, 甲醇, 对甲苯磺酸, 十六烷基三甲基溴化胺, 三氯化铕 (EuCl_3), 以上均为分析纯。

EQUINOX55 型红外光谱仪 (KBr 压片); 日本电子光学分析公司 JEM-100SX 型透射电镜 (TEM); 超声仪 (KQ5200DB 型); 岛津 UV-2201 型紫外可见分光光度计; 荧光分析仪; 电动搅拌器。

1.2 乙酰丙酮铕配合物的合成

取一定量的三氯化铕, 加入适量的固体 NaOH, 于研钵中研磨 30min, 固体颜色由黄色逐渐变浅。加入新蒸馏的乙酰丙酮溶液, 调节 pH 值在 7.0~8.0 之间, 研磨 30min 后得到浅黄色固体粉末, 经水洗、真空干燥得产物, 产品收率为 80%。其合成路线如图 1 所示。

* 甘肃省攻关计划项目 (2GS064-A52-036-08); 航空科学基金 (03H53044); 甘肃省自然科学基金重点项目 (0803RJZA009); 西北工业大学博士论文创新基金 (CX200309); 甘肃省高分子材料重点实验室重点项目

莫尊理: 男, 1963 年生, 博士, 教授, 主要从事纳米复合材料研究 E-mail: mozl@163.com

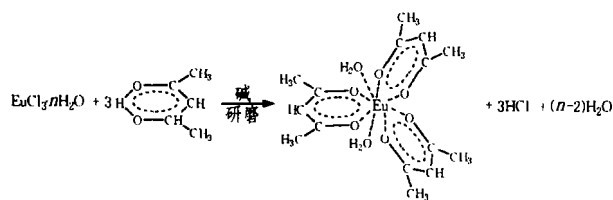


图1 乙酰丙酮铕配合物的合成图

Fig. 1 Synthesis of Eu(III)-acetylacetonate complexes

1.3 掺杂树形分子乙酰丙酮铕配合物的制备

按摩尔比4:1分别称取乙酰丙酮和三氯化铕,加入0.1g对甲苯磺酸作为催化剂,于研钵中研磨1h,再加入少量低代树形分子,研磨30min,混合物由淡黄色糊状逐渐变为乳色粉末状;然后用二次水溶解,抽滤,再用丙酮重结晶,得到一种乳色粉末,即为掺杂树形分子乙酰丙酮铕配合物。

1.4 掺杂树形分子乙酰丙酮铕配合物/有机蒙脱土复合物的制备

在50mL的三颈烧瓶中加入25mL丙酮作为溶剂,按照质量分数10:1分别加入掺杂树形分子乙酰丙酮铕配合物和有机蒙脱土,加入少量十六烷基三甲基溴化胺为表面活性剂,不断搅拌使其混合均匀,在60℃水浴下加热5h后,溶液颜色逐渐变白,并有沉淀生成;停止加热,静置,抽滤,用丙酮淋洗;在50℃下真空干燥,得产品。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

乙酰丙酮铕配合物与掺杂树形分子乙酰丙酮铕/蒙脱土复合材料的红外光谱如图2所示。

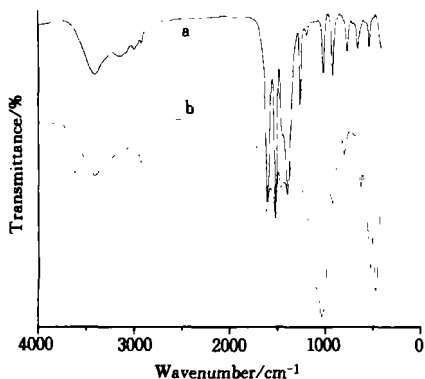


图2 乙酰丙酮铕配合物(a)和掺杂树形分子乙酰丙酮铕/蒙脱土复合材料(b)的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of Eu(III)-acetylacetonate complexes(a) and Eu(III)-acetylacetonate/MMT composite doped PAMAM(b)

由这些谱带归属和比较可知,在铕样品(图2(a)所示)分子中不仅存在着CH₃、C-C、C-O、C-CH₃、CH等基团,证实了acac的存在,同时也得到了Eu-O键及螯合环的红外特征光谱。乙酰丙酮为β-二酮结构,2个羰基发生共轭作用,红外光谱在1660cm⁻¹处有一较强的吸收峰。乙酰丙酮根与Eu³⁺配位后,形成了大π键,环上电子云往中心离子的方向移动,使得C=O键减弱,已不是典型的羰基,其伸缩振动吸收峰波数比乙酰丙酮的下降了65~90cm⁻¹,IR谱图上表现在1605cm⁻¹和1516cm⁻¹的强吸收峰;1391cm⁻¹和1258cm⁻¹处为羟基振动吸收峰;另外,761cm⁻¹、652cm⁻¹、531cm⁻¹等峰为Eu-O键的伸缩振动以及螯合环的变形振动^[12],说明乙酰丙酮根中的O与Eu³⁺形成配

位键并已成环;在3300cm⁻¹发现结晶水的吸收峰,进一步证明样品的分子式可能为Eu(acac)₃·2H₂O,铕与乙酰丙酮和水分子形成稳定的配合物。

图2(b)在1128~1561cm⁻¹之间的5个吸收谱带充分表明纳米复合物中掺杂树形分子乙酰丙酮铕是以emeraldine盐的形式存在;1037cm⁻¹为MMT主要的吸收带,归属于Si-O-Si的不对称伸缩振动;521cm⁻¹及466cm⁻¹谱带分别属于MMT四面体层中Si-O-Mg和Si-O-Fe弯曲振动吸收峰^[13],表明在掺杂树形分子乙酰丙酮铕/蒙脱土复合材料中,乙酰丙酮铕配合物插入到蒙脱土层间,没有发生剥离行为。

2.2 微观结构分析

图3(a)给出了乙酰丙酮铕配合物的透射电镜,放大倍数为20000倍。浅色部分代表的是乙酰丙酮聚合体,暗的部分是稀土粒子。从图中可以看出,稀土铕以颗粒状比较均匀地分散在乙酰丙酮基体中,具有网状形态分布的特征,初步说明乙酰丙酮与稀土铕发生了相互作用,并不是简单的混合。图3(b)为树形分子掺杂乙酰丙酮铕/蒙脱土复合物,放大倍数为30000倍,片层的厚度为25~30nm,随着5%(质量分数)MMT的加入,可以观察到明显的插层结构,黑色暗区为基体中的膨润土片层,其片层的层状结构更加明显,网状分布形态更加突出,生成了插层型的纳米复合材料。

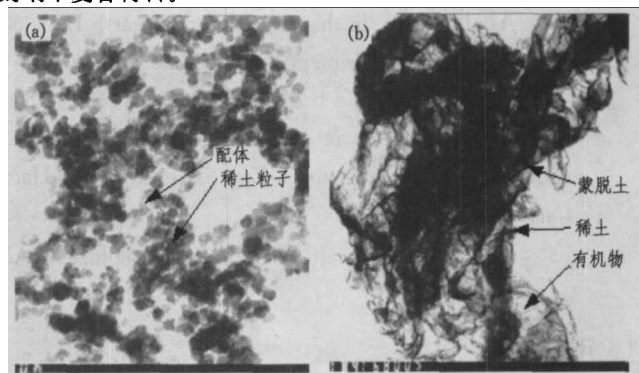


图3 乙酰丙酮铕配合物(a)和掺杂树形分子乙酰丙酮铕/蒙脱土复合物(b)的透射电镜图

Fig. 3 TEM views of Eu(III)-acetylacetonate complexes(a) and Eu(III)-acetylacetonate/MMT composite doped PAMAM(b)

2.3 紫外光谱分析

以正丁醇为溶剂,浓度为10⁻⁵mol/L,测定配体和配合物的紫外光谱。主要紫外光谱数据列于表1。

表1 配体和配合物的UV数据
Table 1 UV data of ligand and complexes

化合物	λ ₁ max nm	吸光度 A ₁	λ ₂ max nm	吸光度 A ₂
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	274.50	3.101	241.50	3.042
Eu(CH ₃ COCH ₂ COCH ₃) ₃	276.45	3.556	236.8	3.105

从表1中看出,与相应配体比,配合物的紫外光谱吸收峰发生了小部分的位移,并且吸光系数也发生了改变,说明铕与配体形成了配合物。由于配体中是氢原子与氧结合参与构成六元环,而配合物中铕原子与取代氢、氧构成六元环结构,氢与铕原子、氧原子结合能不同,所以造成紫外光谱中的吸收波长和吸光度有微小的差异。

2.4 荧光分析

图4(a)为乙酰丙酮铕配合物的荧光光谱图。配合物在

485.0nm、530nm处出现的2个较强的发射峰归属于配体 acac^- ，而在640nm处的发射峰则是 Eu^{3+} 所产生的特征跃迁发射峰^[14]。掺杂树形分子乙酰丙酮铕/蒙脱土复合物的荧光光谱图与配合物的谱图较相似，如图4(b)所示，不同之处在于其发射峰强度均增强，在640nm处的增强最为明显，其原因主要是第二配体——树形分子的加入，极大地敏化了乙酰丙酮配体，使荧光发射强度增强。这种互敏化作用同样说明配体与稀土中心离子之间存在相互作用。树形分子使 Eu^{3+} 特征荧光发射增强的现象与配合物的结构和分子内能量传递有关。红外光谱和荧光光谱实验结果表明，配合物可能具有多种结构，其中 Eu^{3+} 与乙酰丙酮之间通过整合-桥式双齿配位氧桥相连，同时与树形分子之间也可能存在配位作用，这种结构有利于分子内能量的传递。在紫外光激发下，与 Eu^{3+} 相连的乙酰丙酮吸收的能量，立刻被 Eu^{3+} 以发光形式消耗了；而部分树形分子吸收的能量，由于 Eu^{3+} 特殊的空间结构，具有相对的稳定结构，激发态能级很高，不会被 Eu^{3+} 以辐射跃迁的形式消耗掉，而是通过羰基氧桥传递给与同一羰基相连的 Eu^{3+} ，从而使 Eu^{3+} 特征荧光发射几率增加，提高了配合物的发光强度。

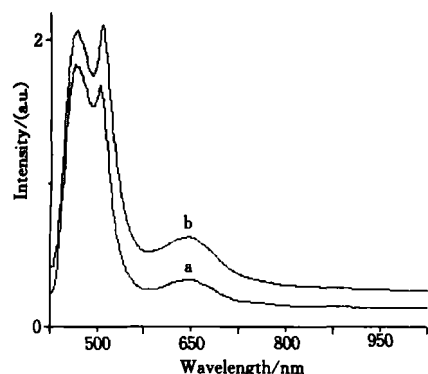


图4 乙酰丙酮铕配合物(a)和掺杂树形分子乙酰丙酮铕/蒙脱土复合物(b)的荧光光谱图

Fig. 4 Luminescence spectrum of $\text{Eu}(\text{III})$ -acetylacetonate complexes(a) and $\text{Eu}(\text{III})$ -acetylacetonate/MMT composite doped PAMAM(b)

3 结论

通过研究第一配体和第二配体对稀土粒子铕荧光强度的影响，表明配合物中铕原子可能与乙酰丙酮里的6个氧原子进行配合形成整合六元环结构；同时羟基峰的出现表明中心粒子铕

(上接第102页)

润滑剂中的含量，尤其是纳米硼酸钡在微球中的含量，纳米硼酸钡的存在提高了抗磨减摩膜的强度。

参考文献

- 1 Chen G X, Hu Z S, Dong J X. Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer cobalt hydroxide. *Lubr Eng*, 2001, (57): 36
- 2 Hu Z S, Chen G X, Dong J X. Preparation and tribology of aerogel silica and alumina-silica as lubricant oil additives. *Lubr Sci*, 1999, (11): 285
- 3 Hu Z S, Dong J X, Chen G X. Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer ferric oxide. *Tribol Int*, 1998, (31): 355
- 4 Hu Z S, Dong J X. Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer titanium oxide. *Wear*, 1998, (216): 92

还与水分子发生配位。蒙脱土的加入增强了配合物的热稳定性，有效地提高了配合物的性能，使配合物的荧光强度增加。

参考文献

- 1 Li K Y, Wu F Q, Wang D J, et al. Electron behavior and photoelectric gas-sensitive characters of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [J]. *Mater Chem Phys*, 2001, 71: 34
- 2 Van Haecke J E, et al. Luminescent characterization of $\text{CaAl}_2\text{Si}_4 : \text{Eu}$ powder [J]. *J Lumin*, 2007, 126: 508
- 3 Okamoto Y, Kido J. *Macromolecules complexes dynamic interaction and electronic processes* [M]. New York: VCH publishers. Inc, 1992. 142
- 4 Abram E J, Kirk C A, Sinclair D C, et al. Synthesis and characterisation of lanthanum germanate-based apatite phases [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 1941
- 5 凌启淡, 范希智, 陈君, 等. 一种含铕单体的合成及其电致发光研究 [J]. *化学学报*, 2001, 59(1): 115
- 6 朱卫国, 苑同锁, 魏孝强, 等. 噻吩甲酰三氟丙酮/酰基吡啶啉酮/邻菲咯啉合铕(III)四元配合物的合成和表征 [J]. *高等学校化学学报*, 1998, 19(11): 1840
- 7 Davis A P, et al. Surface vibrational sum frequency and Raman studies of PAMAM G0, G1 and acylated PAMAM G0 dendrimers [J]. *Anal Chim Acta*, 2003, 496: 117
- 8 Mo Zunli, Sun Yaling, Chen Hong, et al. Synthesis and characterization of rare earth-doped CuO nanopowder and its infrared characteristic [J]. *J Rare Earths*, 2007, 25(2): 129
- 9 莫尊理, 刘艳芝, 等. HO-PAMAM-2.5G 保护下镧原子簇的分子动力学模拟与制备 [J]. *中国稀土学报*, 2006, 24(1): 12
- 10 Klajnert B, Sadowska M, Bryszewska M. The effect of poly-amidoamine dendrimers on human erythrocyte membrane acetylcholinesterase activity [J]. *Bioelectrochem*, 2004, 65: 23
- 11 孙万虹, 莫尊理, 陈红, 等. 不同引发核树枝状大分子的合成 [J]. *化学通报*, 2007, 4: 286
- 12 Isakova V G, et al. ν -Halogenated iridium(III) acetylacetonates [J]. *Polyhedron*, 2000, 19: 1097
- 13 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋, 等. 柱撑蒙脱石的微结构变化研究 [J]. *无机材料学报*, 1999, 14(1): 95
- 14 邓友娥, 唐洁渊, 章文贡, 等. 含稀土铕(III)配位聚合物的研究 [J]. *功能高分子学报*, 2003, 16: 49

- 5 Hu Z S, Lai R, Lou F. Preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive. *Wear*, 2002, (252): 370
- 6 Chen G X, Hu Z S, Lai R. Preparation and tribology of ultra-fine and amorphous strontium borate. *Proceedings of the I MECH E Part L Journal of Materials: Design and Applications*, 2001, (215): 133
- 7 Hu Z S, Shi Y G, Wang L G. Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer aluminum borate. *Lubr En*, 2001, (57): 23
- 8 Hu Z S, Dong J X, Chen G X. Preparation and tribological properties of nanoparticle lanthanum borate. *Wear*, 2000, (243): 43
- 9 Jiang G C, Guan W C, Zheng Q X. A study on fullerene-acrylamide copolymer nanoball—a new type of water-based lubrication additive. *Wear*, 2005, (258): 1625