

·研究简报·

烟酸稀土分子杂化发光材料的制备与性能研究*

梅群波¹ 倪现花² 张千峰² 童碧海^{2**}

(南京邮电大学信息与纳米技术研究院 江苏省有机电子与平板显示重点实验室 南京 210046)

(安徽工业大学分子工程与应用化学研究所 马鞍山 243002)

摘 要 利用烯-硫加成的方法,合成了一种带有三联吡啶基团的有机硅氧烷,该中间体用核磁共振、红外、质谱等手段进行了表征确认.以该中间体作为第二配体,加入稀土(Eu^{3+} 、 Tb^{3+})烟酸配合物,在正硅酸乙酯的存在下用溶胶-凝胶法原位制备了稀土(Eu^{3+} 、 Tb^{3+})烟酸配合物与二氧化硅基质以共价键相连的烟酸稀土分子杂化发光材料.通过红外光谱、紫外-可见光漫反射光谱、荧光光谱和寿命测试表征了制备的杂化发光材料.荧光光谱数据表明在杂化材料中,由于三联吡啶配体通过有效的分子内传能过程将其激发态的能量传递给稀土离子的发射能级,从而极大地提高了稀土离子的特征发射.掺铕离子的最强发射为 617 nm,是纯红光发射;而掺铽离子的最强发射为 543 nm,是典型的绿光发射.掺铕和铽的分子杂化材料的荧光寿命分别为 0.66 ms, 0.68 ms,同时荧光衰减均为一级指数衰减,说明稀土离子在杂化材料中分散得很均匀.

关键词 杂化材料, 三联吡啶, 稀土配合物, 荧光

利用有机配体的天线效应能极大地敏化稀土离子的发光^[1].利用溶胶-凝胶法将稀土配合物引入各种基质中,所得材料兼具有机和无机材料的优点,同时又具有优良的发光性能^[2].Machida等^[3]制备了热稳定性、发光强度和掺杂量高的含稀土配合物杂化材料.闰冰等将 Tb -羧酸配合物掺杂于有机改性硅酸盐体系,详细分析了其溶胶-凝胶材料的发光行为^[4].Klonkowski等^[5]的研究表明材料的发光性质依赖于配体向中心稀土离子的能量转移效率及中心离子周围淬灭剂.张洪杰课题组^[6,7]在分子修饰角度获得一系列光学性能优异的杂化材料.烟酸^[8]的结构与苯甲酸类似,但与其与稀土配位时不会产生二聚体,能有效降低荧光淬灭的几率,在常用有机溶剂中有较好的溶解性,与稀土离子原位生成配合物进而连接到无机骨架上.我们用烟酸作为第一配体来与稀土离子配位,有机硅氧烷修饰的三联吡啶作为桥连部分来制备了新型分子杂化发光材料.羧基作为第一配体满足电荷平衡,而三联吡啶的加入可以满足配位数,还可以降低配合物的极性,改善和提高稀土配合物的导电性能^[9].合适的第二配体能改善配位化合物的载流子传输性,而且第二配体的结构不同,对材料发光效率的影响也不相同^[10].

1 主要试剂

氧化铕、氧化铽 99.99%,北京方正稀土科技研究所有限公司) 2-吡啶甲酸乙酯(化学纯,上海至鑫化工有限公司);其它试剂为市售分析纯产品,使用前均根据需要按传统方法提纯.

2 仪器及测试方法

Perkin-Elmer 公司的 Spectrum GX 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片; Fluorolog-3 法国 JOBIN YVON INC. 记录光致发光光谱及荧光寿命; 光致发光效率用 S80 型积分球(美国 Labshare)配合 UDT370 数字光度计测定,激发光源为 He Cd 激光器(美国 OmniChrome)的 325 nm 谱线.固体样品的漫反射测试使用日本岛津公司的 UV-2501PC 紫外-可见吸收光谱仪,固体粉末样品.

3 合成

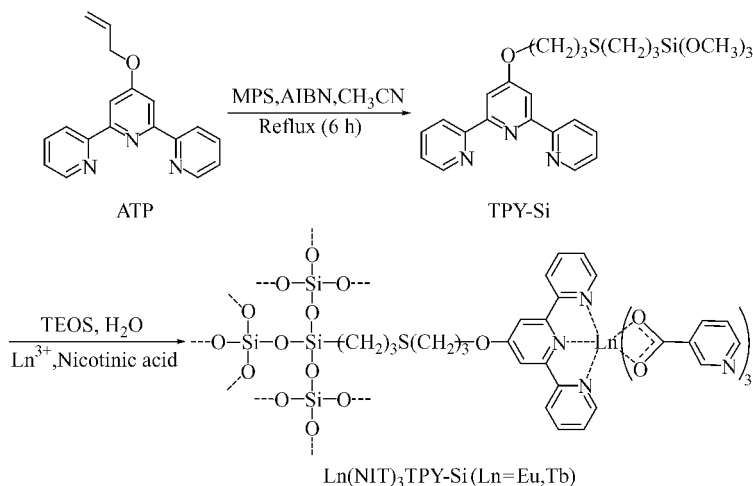
根据文献[8],制得烟酸稀土配合物的晶体 $[\text{Ln}_2(\text{NT})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$).元素分析, $\text{Eu}_2\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 实测值(%): C 39.00, H 2.90, N 7.58; 理论值(%): C 38.70, H 2.80, N 7.31. $\text{Tb}_2\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 实测值(%): C 38.30, H 2.90, N 7.16; 理论值(%): C 38.51, H 2.87, N 7.48. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1645 ($\text{C}=\text{O}$ stretch).

* 2008-07-29 收稿, 2008-11-19 修稿. 国家自然科学基金 基金号 50803027 和南京邮电大学引进人才科研启动基金 基金号 NY207039) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: tongbihai@ahut.edu.cn

有机硅氧烷修饰的三联吡啶衍生物 TPY-Si 用烯硫加成反应合成. 在 N_2 气氛的保护下, 在反应瓶中加入 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (0.35 g, 0.0017 mol), 三联吡啶烯丙基醚 (0.5 g, 0.0017 mol), 加入引发剂 AIBN (0.0328 g, 0.0002 mol), 全部溶解到 15 mL 甲苯中, 搅拌使之溶解混合均匀, 抽真空 1 ~ 2 min, 充入氮气, 如此反复 2 ~ 3 次, 室温反应 0.5 h, 然后升温 70℃ 反应 8 h. 减压下蒸除溶剂, 剩余物用正己烷洗涤 3 次, 得到无色油状物, 真空下除掉残留溶剂, 得到 TPY-Si, 产率 96%. ^1H -NMR ($CDCl_3$, δ) 3.71 (H, H_6 and H_6'), 8.60 (H, H_3 and H_3'), 7.98 (H, H_3' , H_5' , H_4 and H_4'), 7.49 (H, H_5 and H_5'), 4.33 (H, H_7), 3.45 (H, H_{13}), 3.27 (H, H_9), 2.69 (H, H_{10}), 2.08 (H, H_8), 1.59 (H, H_{11}), 0.70 (H, H_{12}); MS (EI): Calcd for $C_{24}H_{31}N_3O_4SSi$, 486.67, $m/e =$

486.0 (M^+).

三联吡啶类稀土配合物杂化材料 $Ln(NIT)_3$ TPY-Si 的制备过程如示意图 1 所示, 具体操作如下. 在 50 mL 烧杯中, 将 TPY-Si (0.50 g, 1.0 mmol) 溶解于 2 mL 的 DMF 中, 然后将正硅酸乙酯 (TEOS) 和水加入到上述溶液中保持三者物质的量之比为 1:4:16 (TPY-Si:TEOS: H_2O), 搅拌下将理论量的烟酸稀土配合物烟酸的 DMF (1 mL) 溶液加入到烧杯中. 加入的 TPY-Si/ Ln^{3+} 的物质的量之比为 1:1. 然后磁力搅拌使之成为一个均相的体系, 最后用 0.45 μm 的纳滤膜过滤除掉不溶物. 混合溶液首先减压蒸除低沸点溶剂, 再通过电膜机 2500 转速旋涂在单晶硅片上, 室温放置 3 天, 50℃ 下放置 2 天, 100℃ 加热后固化 2 天, 得到稀土 (Eu(III)、Tb(III)) 杂化发光材料的薄膜.



Scheme 1 Synthesis process of the nicotinic acid Lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) hybrid materials

4 烟酸稀土杂化发光材料的光谱分析

图 1 的红外光谱可以明显观察到三联吡啶烯丙基醚 (ATP) 的 $C=C$ 在 1649 cm^{-1} 处的伸缩振动峰, 而在有机硅氧烷修饰的三联吡啶吸收峰中基本消失, 表明烯硫加成反应已经进行完全. ATP 在 $1200 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处吡啶环的吸收在有机硅氧烷修饰的三联吡啶中没有明显变化, 但在与 Eu^{3+} 配位后明显向高波数方向移动, 说明配位在杂化材料中已经发生. 在 TPY-Si 中出现的 1029 cm^{-1} 左右的宽峰为 ν_{Si-OMe} 的振动吸收峰, 这个位置的峰在 $Eu(NIT)_3TPY-Si$ 中出现了进一步的宽化和加强, 表现为 $\nu_{Si-O-Si}$ 特征吸收峰, 证明在生成杂化材料的过程中发生了水解缩合反应. 而在 965

cm^{-1} 附近对应 $Si-OH$ 的强吸收峰在杂化材料中几乎消失, 同样也说明生成杂化材料的同时发生了缩合反应, 形成了 $Si-O-Si$ 的网络结构.

图 2 可以看出, 在近紫外波段附近材料的漫反射开始变小, 对应的紫外吸收很强, 这是芳香性配体的典型特征, 这里相对自由配体 TPY-Si 来说最大吸收的位置有些红移, 这是稀土离子与配体配位后导致配体共轭面积增大从而使吸收波长红移引起的, 稀土离子本身的吸收在紫外区域比较弱. $Tb(NIT)_3TPY-Si$ 的光谱吸收有类似结果.

从图 3 中可以看出, $Eu_2(NIT)_6$ 的激发峰分为两组, 一组是在 310 nm 的宽峰, 另一组是 400 nm 附近的一些尖峰. 宽峰是有机配体的典型特征, 这

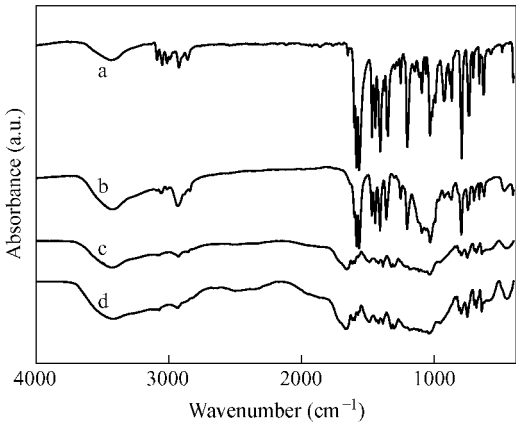


Fig. 1 FT-IR spectra for ATP (a), TPY-Si (b), Eu (NIT)₃TPY-Si (c) and Tb (NIT)₃TPY-Si (d)

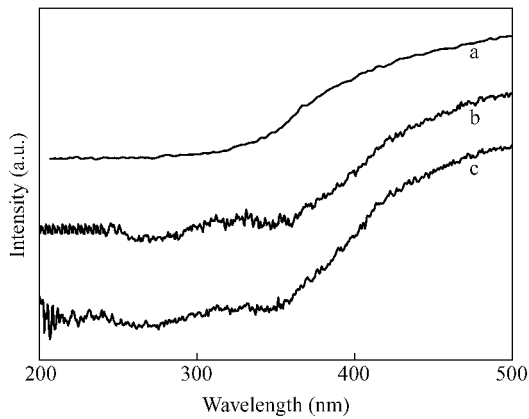


Fig. 2 UV-vis DR spectra for TPY-Si (a), Eu (NIT)₃TPY-Si (b) and Tb (NIT)₃TPY-Si (c)

里是由烟酸配体引起的.而尖峰则是铕离子自身吸收引起的,与铕离子的各级跃迁相对应.这两组峰相当,表明烟酸对铕离子的敏化不够有效.在图4中,Eu (NIT)₃TPY-Si 对应的宽峰明显增强,成主要的激发峰,表明配体的敏化作用增强,有机配体激发变得有效,是稀土发光的主要激发源.但是可以看到,宽峰的峰值变为 336 nm,与三联吡啶杂化材料^[1]的相近,说明烟酸稀土配合物已经与三联吡啶功能团发生了反应,同时也说明三联吡啶功能团是比烟酸配体更有效的敏化铕离子发光的配体.

图3,4中还可以看出,Eu₂ (NIT)₆和Eu-(NIT)₃TPY-Si的发射光谱均表现出铕离子的特征发射⁵D₀-⁷F_j (j = 0, 1, 2)跃迁,分别在 580、593 和 617 nm,其中铕离子的红色特征荧光峰⁵D₀-⁷F₂ (617 nm)是最强的.烟酸铕配合物的诱导电二级

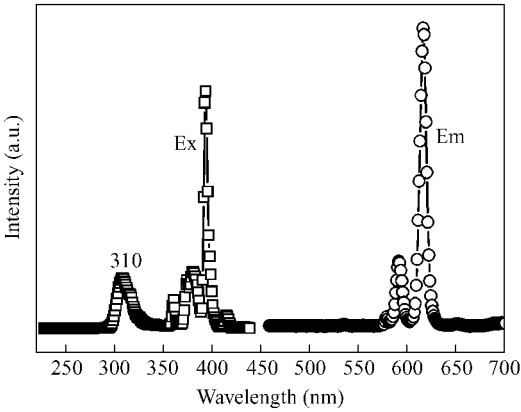


Fig. 3 Excitation and emission spectrum of Eu₂ (NIT)₆

跃迁与磁二级跃迁的强度比为 $I(^5D_0-^7F_2)/I(^5D_0-^7F_1) = 4.5$,而烟酸铕杂化材料的比为 3.1,小于烟酸配合物的值,表明配位后铕离子周围的对称性增加^[1].稀土杂化材料的均匀性也可以从发射光谱中看出来,Eu³⁺的⁵D₀-⁷F₀跃迁是一个超敏跃迁对离子的微环境非常敏感,在这里该跃迁的单峰没有发生分裂,表明Eu³⁺所处的微环境相同,也就是说它在杂化材料中的分散是均匀的.

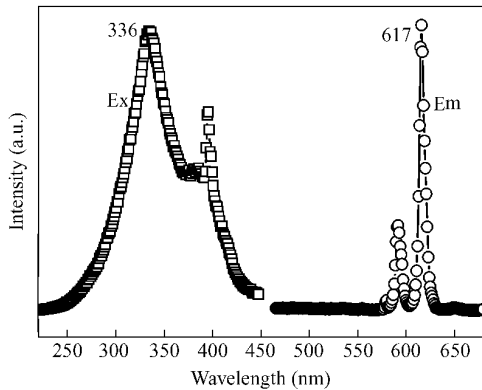
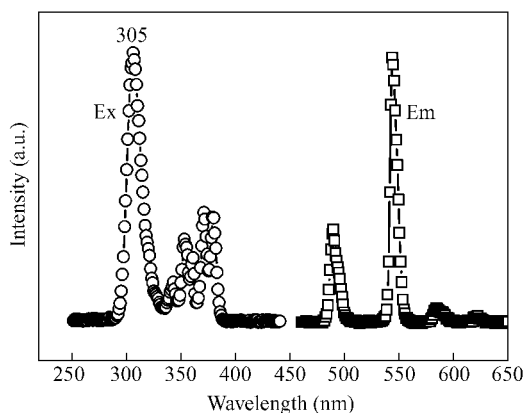
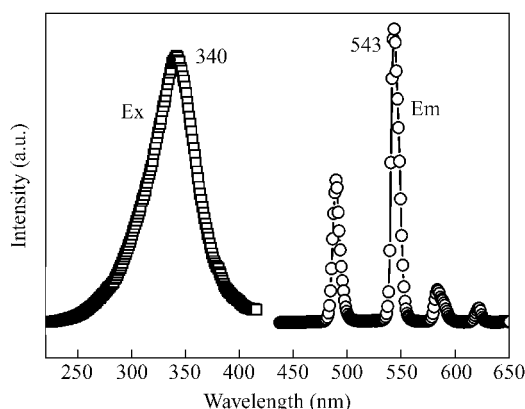


Fig. 4 Excitation and emission spectrum of Eu (NIT)₃TPY-Si

图5,6中分别为Tb₂ (NIT)₆和Tb (NIT)₃TPY-Si的荧光激发和发射光谱.可以看出和掺铕材料类似的情况,且对铕离子的敏化更加有效.

5 稀土杂化发光材料的荧光寿命及荧光效率分析

Eu (NIT)₃TPY-Si和Tb (NIT)₃TPY-Si的室温荧光按单指数衰减,因此说明了杂化材料中都只有一种发光中心,也说明通过分子杂化的方法能非常有效地将稀土离子分散于基质之中.两种杂化材料的荧光寿命分别是 0.66 ms,0.68 ms, Eu-(NIT)₃TPY-Si的寿命比以前的掺铕杂化材料 (1.0

Fig. 5 Excitation and emission spectrum of $\text{Tb}_2(\text{NT})_6$ Fig. 6 Excitation and emission spectrum of $\text{Tb}(\text{NT})_3\text{TPY-Si}$

ms)的要短^[1].这可能是因为烟酸配体的能量耗散作用,使稀土离子的激发态能量又回传给了烟

酸配体,或者只是稀土在烟酸配体的作用下以光子辐射的速度加快,而能量并没有损失. $\text{Tb}(\text{NT})_3\text{TPY-Si}$ 跟以前的掺铽杂化材料^[1](0.8 ms)相当,仍然保持高效的发光,这是因为与其它稀土离子的激发态相比,铽离子的 $^5\text{D}_4$ 激发态在高能量水平($\approx 1000\text{ cm}^{-1}$).因此铽离子激发态由于—OH振动子等引起的非辐射失活作用是非常小的. $\text{Eu}(\text{NT})_3\text{TPY-Si}$ 的荧光量子产率为24.26%, $\text{Tb}(\text{NT})_3\text{TPY-Si}$ 的荧光为61.49%,在相同条件下掺铽杂化材料的荧光效率比掺铕杂化材料的大得多.这与材料荧光寿命的结果一致.由扫描电镜中的能谱分析得到杂化材料中铕离子的实际含量为5.58%,铽离子的实际含量为5.70%,因此说明即使在高掺杂浓度下,铽离子的荧光淬灭也不明显.

6 结论

制备了两种烟酸稀土分子杂化发光材料.所得杂化材料在可见光区有较高的透明度,而在紫外光区有较强吸收,杂化材料中三联吡啶基团比烟酸配体能更有效地敏化稀土离子发光.发射光谱为稀土离子的特征荧光峰.掺铕和掺铽两种杂化材料的荧光寿命分别为0.66 ms和0.68 ms,均为单指数荧光衰减.实验结果表明将有机配体通过Si—C共价键嫁接到杂化材料的骨架上,可以有效地克服传统制备方法所带来的缺点.掺杂浓度得到了提高,所得材料均匀性较好,在较大的掺杂浓度下,没有明显猝灭现象发生.

REFERENCES

- 1 Sa bbatini N, Guardigli M, Lehn J M. Chem Rev, 1993, 123 (-2) 201 ~ 228
- 2 Ulrich D R. J Non-Cryst Solids, 1988, 100 (-3) 174 ~ 193
- 3 Jin T, Tsutsumi S, Deguchi Y, Machida K, Adachi G. J Alloys Compd, 1997, 252 (-2) 59 ~ 66
- 4 Yan B, Zhang H J, Wang S B, Ni J Z. Mater Chem Phys, 1997, 51 (1) 92 ~ 96
- 5 Klonkowski A M, Lis S, Pietraszkiewicz M, Hnatejko Z, Czarnobaj K, Elbanowski M. Chem Mater, 2003, 15 (4) 656 ~ 663
- 6 Li H R, Lin J, Zhang H J, Li H C, Fu L S, Meng Q G. Chem Commun, 2001, (4) 1212 ~ 1213
- 7 Wang S P, Wang R F, Zhang J J, Liu C G. J Rare Earth, 2003, 21 (1) 153 ~ 156
- 8 Lenaerts P, Gorller-walrand C, Binnemans K. J Lumin, 2006, 117 (1) 163 ~ 169
- 9 Huang Ling 黄玲, Huang Chunhui 黄春晖. Acta Chimica Sinica 化学学报, 2000, 58 (2) 1493 ~ 1498
- 10 Yuan Jibing 袁继兵, Li Jiahang 李嘉航, Liang Wanli 梁万里, Su Shujiang 苏树江, Shi Jianxin 石建新, Gong Menglian 龚孟廉. Acta Chimica Sinica 化学学报, 2004, 62 (2) 282 ~ 2286
- 11 Tong B H, Wang S J, Jiao J, Ling F R, Meng Y Z, Wang B. J Photoch Photobio A, 2007, 191 (1) 74 ~ 79

PREPARATION AND RESEARCH ON HYBRID MATERIALS WITH LANTHANIDE NICOTINATE COMPLEXES COVALENTLY BONDED TO SILICA

MEI Qunbo¹, NI Xianhua², ZHANG Qianfeng², TONG Bihai²

(¹ Jiangsu Key Lab of Organic Electronics & Information Displays and Institute of Advanced Materials (IAM),

Nanjing University of Posts & Telecommunications (NUPTE), Nanjing 210046)

(² Institute of Molecular Engineering & Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Maanshan 243002)

Abstract By thiol-ene addition reaction, we successfully synthesized a silylated terpyridine monomer. This compound was characterized by NMR, IR and MS. Two lanthanides inorganic-organic molecular hybrid materials with lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) nicotinate complexes covalently linked to silica were prepared by this monomer and a sol-gel approach. IR, NMR, UV and photoluminescence spectra were applied to characterize the obtained hybrid materials. The above spectroscopic data present that the triplet energy of silylated terpyridine efficiently matches with the emissive energy level of metal ions and initiates the antenna effect. As a result, the intramolecular energy transfer process completed within these molecular based hybrid materials and strong green or red emissions of lanthanide ions (Eu^{3+} , Tb^{3+}) have been obtained. The most prominent emission lines of red (Eu^{3+}) and green (Tb^{3+}) emission hybrid materials were observed at approximately 617 nm and 544 nm. The terbium (III) hybrid materials exhibited higher luminescence. Its lifetime was 0.68 ms which suffered a small change. The europium (III) hybrid materials' lifetime was 0.66 ms. All these hybrid materials are homogeneous, and their decay curves can be well-fitted by a single exponential function confirming that all Ln^{3+} ions are in the same average environment.

Keywords Hybrid materials, Terpyridine, Lanthanide complexes, Luminescence