

# 铽配合物 - 蒙脱土新型复合发光材料的插层组装、表征和发光性能\*

农兰平 蒋维†

(广东石油化工学院化学与生命科学学院, 茂名 525000)

(2011年5月1日收到; 2011年7月19日收到修改稿)

合成了铽的配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3(\text{L}: 2, 2', 2', 2' \text{- 四}[\text{N- 苄基-N- 苄基}(\text{乙酰胺})\text{-2- 氧甲基}]\text{丁醚})$ , 通过离子交换反应将配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  插层组装到蒙脱土 (MMT) 层板间, 制备出了新型复合发光材料  $[\text{TbL}]^{3+}\text{-MMT}$ . 用元素分析、X 射线衍射、傅氏变换红外光谱和紫外 - 可见光谱对材料进行了表征, 对其荧光性质进行了研究. 结果表明, 复合发光材料保持了蒙脱土良好的层柱结构特征和  $[\text{TbL}]^{3+}$  离子的笼状结构特征,  $[\text{TbL}]^{3+}$  离子以单层形式分布于蒙脱土层板间. 在紫外光激发下, 复合发光材料发出较强的绿色荧光, 其发射光谱与相应配合物的发射光谱相似. 与相应纯配合物比较, 复合发光材料单位质量  $\text{Tb}^{3+}$  的相对荧光强度、荧光单色性和光稳定性有显著改善, 其激发波长向可见光区发生明显位移, 说明插层组装对相应配合物的激发波长有一定的调制作用.

**关键词:** Tb(III) 的配合物, 蒙脱土, 超分子复合发光材料, 发光性能

**PACS:** 78.55.Kz

## 1 引言

由于稀土发光配合物具有独特的发光机理和优良的发光性能<sup>[1]</sup>, 在发光及光转换材料、荧光免疫分析及生物成像、生物传感器、光纤通讯、平板显示器等领域具有广阔的应用前景, 因而多年来一直是这些领域的研究热点<sup>[1-7]</sup>. 但由于其光、热、化学稳定性较差, 激发波长大多位于紫外光区, 从而限制了其在很多领域的实际应用. 无机基质材料具有良好的光、热、化学稳定性, 因此, 将二者复合是改善稀土发光配合物性能、开发新型稀土发光材料和光电器件、拓宽稀土发光配合物应用领域的一个重要途径<sup>[7]</sup>. 迄今, 人们已用不同方法制备出了多种类型的稀土配合物 - 无机基质复合发光材料. 如将稀土配合物插层组装到  $\alpha$ -磷酸锆<sup>[8]</sup> 或 Zn-Al 水滑石<sup>[9]</sup> 的层板间制得层状复合发光材料; 将稀土配合物引入介孔分子筛的孔道中<sup>[10,11]</sup> 或用溶胶 - 凝胶法制得的多孔  $\text{SiO}_2$  凝胶基质<sup>[12,13]</sup> 中制得多孔复合发光材料等. 其中一些无机基质材料的刚性孔道或刚性层状结构主体能

显著影响稀土配合物客体的光物理性能并能使稀土配合物的光、热和化学稳定性得到不同程度的改善. 天然蒙脱土 (MMT) 属于 2:1 型层状硅酸盐, 层板厚度和层间通道高度都约为 1 nm, 层板表面有过剩的负电荷, 可由层板间吸附的  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等的水合离子来补偿<sup>[14]</sup>, 这些水合阳离子易与外界光、电、声、磁等功能阳离子进行交换, 可制备出多种功能材料. 一些多足配体兼有半刚性和柔性结构特点并含有多配位点的侧链, 这些侧链可自由翻转, 形成大小适度的笼状空腔, 可将稀土离子包含、固定在其腔体内, 形成稳定的配合物, 能很好地屏蔽光、热、水及溶剂的影响, 并能更有效地将吸收的能量传递给稀土离子<sup>[15]</sup>, 比较适合于层状复合发光材料的插层组装. 本文用离子交换法将一种稀土铽 (III) 的四足配体笼状配离子插层组装到了蒙脱土的层板间, 制得了一种新型稀土配合物 - 蒙脱土复合发光材料, 用元素分析、X 射线衍射 (XRD)、傅氏变换红外光谱 (FT-IR) 和紫外 - 可见光谱 (UV-vis) 对其组成、结构进行了表征, 对其发光性能进行了研究. 这种新型复合发光材料同时

\* 广东省自然科学基金 (批准号: 7010253) 和广东石油化工学院科研基金 (批准号: 208031) 资助的课题.

† E-mail: gdmjw@126.com

保持了蒙脱土的层状结构特征和四足配体铽配离子的笼状结构特征,并能发出较强的  $\text{Tb}^{3+}$  离子的特征荧光,其相对发光强度,尤其是单位质量铽的相对发光强度、荧光单色性和光稳定性较插层前的四足配体铽配合物有显著改善.此外,这种新型稀土复合发光材料对四足配体铽配合物的激发波长有明显的调制作用.

## 2 实验

**Tb 的四足配体配合物的合成:** 在室温、氮气保护和搅拌下,将含有 20 mmol 联三羟甲基丙烷的四氢呋喃溶液逐滴加入含 40 mmol NaH 的四氢呋喃悬浮液中,继续搅拌,直至无气泡产生,然后在搅拌下逐滴加入含有 84 mmol 氯乙酰苯基苄基胺的四氢呋喃溶液,回流 10 h 后,蒸除四氢呋喃,产物用 2:1 的氯仿和乙酸乙酯的混合液为淋洗剂,经硅胶柱层析,得配体 L 的溶液,减压蒸去淋洗剂,经干燥处理得浅黄色粘稠物,即为四足配体 L;在室温、搅拌下,将溶有 20 mmol  $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的乙酸乙酯溶液缓慢滴加到溶有 20 mmol 配体 L 的乙酸乙酯溶液中,有白色沉淀析出,继续搅拌 4 h,过滤,沉淀用少量乙酸乙酯洗涤 3 次后,置于放有  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  的真空干燥器中干燥 48 h,得铽的四足配体配合物.

**复合发光材料的插层组装:** 在室温和磁力搅拌下,将 54 mL 溶有 3 mmol Tb 的四足配体配合物的乙醇溶液缓慢滴入 36 mL 含有 1.8 g Na-MMT,  $\text{pH} \approx 5$  的浆液中,继续在室温下搅拌 24 h,让配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  通过与 Na-MMT 中的  $\text{Na}^+$  离子发生离子交换反应而插层组装到 MMT 的层板间,过滤,沉淀用乙醇洗涤 3 次,放在烘箱中于  $70^\circ\text{C}$  下干燥 12 h,置于放有  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  的干燥器中保存.

钠基蒙脱土 (Na-MMT) 为工业纯,其阳离子交换容量 (CEC) 为 85 meq/100 g,由河北张家口市清河化工厂提供;  $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为自制;其余试剂均为市售分析纯.

C, H, N 含量用德国 Elementar 公司 CHNS 型元素分析仪测定.  $^1\text{H}$  核磁共振 ( $^1\text{H}$  NMR) 谱使用 Varian 公司 FT-80AC, AVANCE-DRX300 核磁共振仪测定. 配合物 Tb 含量用 EDTA 容量法 (二甲酚橙作指示剂) 测定. 复合材料 Tb 含量用美国 TJA 公司 IRIS(HR) 型全谱直读式等离子体原子发射光谱仪测定. 粉末 X 射线衍射 (XRD) 用日本理学公司 Rigaku D/Max-III A 型 X 射线 (粉末) 衍射仪 (Cu 靶,  $K\alpha$  辐射, 石墨单色器,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ,

管压 40 kV, 管电流 30 mA) 测定. 红外光谱用德国 Bruker 公司 EQUINOX55 型 FT-IR 红外光谱仪 (KBr 压片, 测定波数范围为  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ) 测定. 紫外光谱用日本岛津公司 UV-VISX 型紫外-可见分光光度计测定; 荧光光谱用日本 Hitachi F-4500 荧光分光光度计测定.

## 3 结果与讨论

### 3.1 配合物的组成与结构分析

配体 L 的元素分析实测值 (计算值)/%: C 75.12(75.63), H 7.01(6.88), N 4.81(4.90). IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CH}_3$ ) 2989, ( $\text{CH}_2$ ) 2948, ( $\text{C}=\text{O}$ ) 1676, (Ar) 1594, 1494, 1454, ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) 1125.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 7.06—7.36(m, 40 H, 8 Ar), 3.65(s, 8H, 4N- $\text{CH}_2$ -R), 3.66(s, 8H, 4O- $\text{CH}_2$ -C(O)), 3.17(s, 8H, 4C- $\text{CH}_2$ -O), 3.02(s, 4H, 2C- $\text{CH}_2$ -O), 1.21(q, 4H, 2R- $\text{CH}_2$ -C), 0.70(t, 6H, 2 $\text{CH}_3$ -R-C). 由此推测配体 L 的分子式为  $\text{C}_{72}\text{N}_4\text{O}_9\text{H}_{78}$ , 其可能的分子结构如图 1 所示. 配合物元素分析实测值 (计算值)/%: C 54.09(54.02), H 4.31(4.91), N 3.57(3.50), Tb 9.85(9.93). 摩尔电导 ( $\Lambda\text{m}^2/\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 331. IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{CH}_3$ ) 2979; ( $\text{CH}_2$ ) 2925; ( $\text{C}=\text{O}$ ) 1622; (Ar) 1590, 1495, 1452; ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) 1097.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 6.92—7.26(m, 40 H, 8Ar), 4.84(s, 8H, 4N- $\text{CH}_2$ -R), 3.75(s, 8H, 4O- $\text{CH}_2$ -C(O)), 3.23(s, 8H, 4C- $\text{CH}_2$ -O), 3.11(s, 4H, 2C- $\text{CH}_2$ -O), 1.27(q, 4H, 2R- $\text{CH}_2$ -C), 0.76(t, 6H, 2 $\text{CH}_3$ -R-C). 由元素分析和摩尔电导值推测配合物为 1:3 型电解质<sup>[16]</sup>, 其组成为  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$ . 配体 L 的  $\nu(\text{C}=\text{O})$  和  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  分别为  $1676 \text{ cm}^{-1}$  和  $1125 \text{ cm}^{-1}$ , 与高氯酸铽形成配合物后, 分别红移至  $1622 \text{ cm}^{-1}$  和  $1097 \text{ cm}^{-1}$ , 位移量分别为  $54 \text{ cm}^{-1}$  和  $38 \text{ cm}^{-1}$ , 表明配体 L 用酰胺基上的羰基氧和醚氧与  $\text{Tb}^{3+}$  离子配位. 在  $1017 \text{ cm}^{-1}$  附近出现游离型  $\text{ClO}_4^-$  的振动吸收峰, 没有出现配位型  $\text{ClO}_4^-$  的特征振动吸收峰, 说明配合物中  $\text{ClO}_4^-$  全部位于外界<sup>[17]</sup>, 这与摩尔电导测定结果一致. 对比配体 L 与配合物的  $^1\text{H}$  NMR 谱发现, 与酰胺基 N 原子以及醚 O 原子相邻的亚甲基质子的化学位移都不同程度地移向低场, 原因是酰胺基上的羰基氧和醚氧与  $\text{Tb}^{3+}$  离子配位致使与 N 原子以及醚 O 原子相邻的亚甲基屏蔽作用增强. 这进一步证实了由 IR 谱推测的配位状况. 由表征结果推测配体 L 与  $\text{Tb}^{3+}$  配位形成了如图 2

所示的笼状结构配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$ .

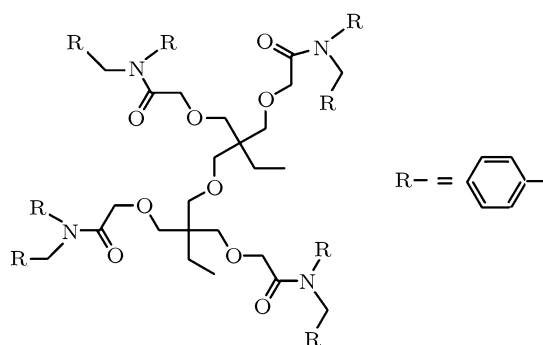


图1 配体 L 的结构示意图

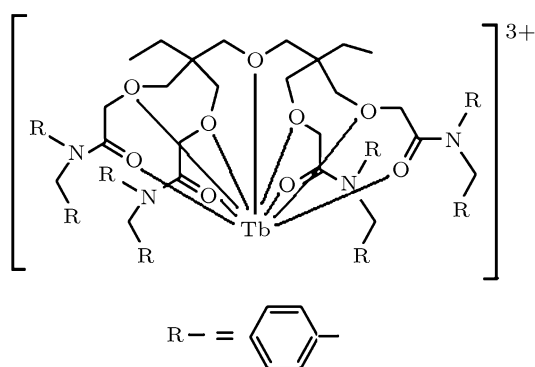


图2 配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  的笼状结构示意图

### 3.2 复合发光材料的组成分析

表 1 列出了配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  和复合发光材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 中 C, N, Tb 元素分析实测值. 从表 1 数据可知, 配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  与 Na-MMT 发生离子交换反应所得复合材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 中 N:C 和 N:Tb 的值分别与配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  的 N:C 和 N:Tb 值相近, 说明配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  可以通过与 Na-MMT 的离子交换反应完整地插入后者的层板间. 这也说明  $\text{Tb}^{3+}$  离子与四足配体 L 形成的笼状螯合配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  是比较稳定的, 经过长时间的搅拌、插层, 在 MMT 层板间仍能保持原来的组成.

表 1  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  和  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 中 C, N, Tb 的含量

化合物	C/%	N/%	Tb/%	N:C	N:Tb
$[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$	54.12	3.54	9.85	0.066	0.36
$[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT	27.22	1.77	4.78	0.065	0.37

### 3.3 复合发光材料的 XRD 分析

图 3 为 Na-MMT 和  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 的 XRD 图. 图 3(a)  $2\theta = 8.10^\circ$  处的 001 衍射峰为 Na-MMT 层

柱结构的特征衍射峰, 相应层间距  $d_{001}$  为 1.10 nm. 图 3(b) 复合发光材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 的 001 衍射峰向小角方向移动至  $2\theta = 4.64^\circ$  处, 相应层间距  $d_{001}$  则增大到 1.90 nm, 扣除 MMT 层板厚度 0.96 nm<sup>[14]</sup>,  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 层板间通道高度为 0.94 nm. 根据文献 [18] 所列化学键键长、键角数据和  $\text{Tb}^{3+}$  离子半径, 可近似计算配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  的直径约为 0.9—1.0 nm, 与所得插层材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 层板间通道高度相近, 说明用上述离子交换法已将配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  插层组装到了 Na-MMT 层板间, 这与从材料的化学组成分析所得结论一致.

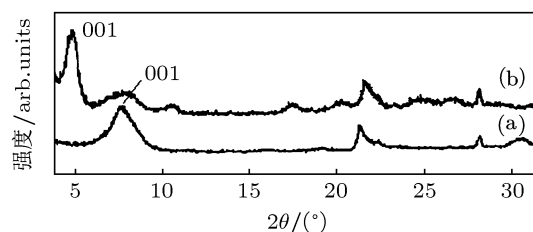


图 3 (a) Na-MMT 和 (b)  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 的 XRD 谱图

根据  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 层板间通道高度和  $[\text{TbL}]^{3+}$  直径推测材料中的配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  以单层形式分布于 MMT 层板间. 此材料的 XRD 特征衍射峰尖锐且相对强度较大, 说明插层后所得复合材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 仍保持了 MMT 规整的层状结构特征.

### 3.4 复合发光材料的 IR 分析

图 4(a), (b), (c) 分别是固体 Na-MMT,  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  和  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 的红外光谱图. 在复合材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 的 IR 谱图中出现了配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  的一些特征振动峰, 如  $\nu(\text{CH}_3)$  2986  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$  2944  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1627  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Ar})$  1515  $\text{cm}^{-1}$ , 1456  $\text{cm}^{-1}$  等, 而配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  的  $\nu(\text{Ar})$  1590  $\text{cm}^{-1}$  在复合材料的 IR 谱图中与  $\nu(\text{C}=\text{O})$  重叠, 配合物的  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  与 MMT 的 850—1400  $\text{cm}^{-1}$  之间宽而强的振动峰重叠.  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 的  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1627  $\text{cm}^{-1}$  较配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  的  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1622  $\text{cm}^{-1}$  增大了 5  $\text{cm}^{-1}$ , 这主要是由于 MMT 层板主体与客体配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  之间存在的超分子作用(此处主要为静电力和 van der Waals 力), 加之 MMT 的刚性层状结构限制了酰胺氮原子上所连基团的自由旋转, 使 N 原子所连  $-\text{CH}_2-$  与酰胺基和苯环的超共轭(即  $\sigma-\pi$  共轭)作用都有所增强, 使 (N-苯基-N-

苄基) 氨基的推电子作用增强, 从而使酰胺基 C=O 键的双键性增强, 键力常数增大. 配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  的特征振动峰在插层前后的这些变化进一步证明配离子  $[\text{TbL}^{3-}]^{3+}$  已插层组装到了蒙脱土的层板间.

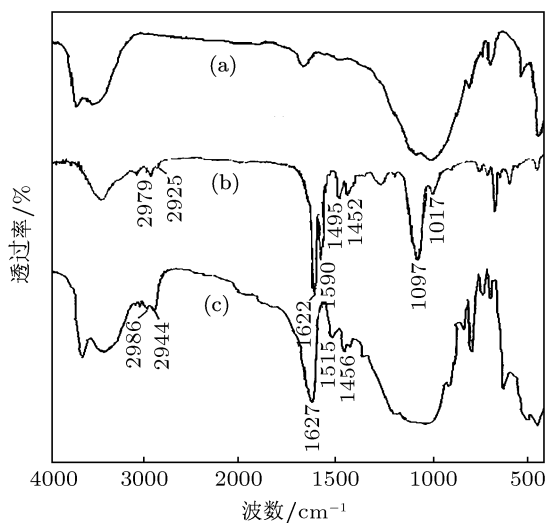


图 4 (a) Na-MMT, (b)  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  和 (c)  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 的 FT-IR 谱图

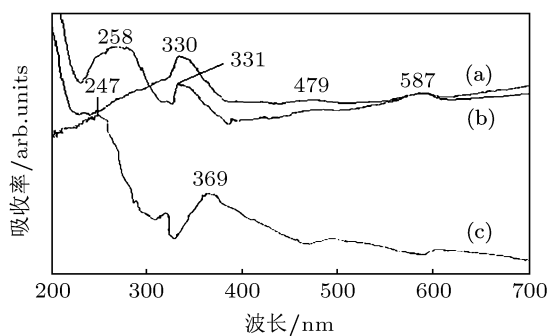


图 5 (a)  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$ , (b)  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 和 (c) Na-MMT 的 UV-vis 漫反射谱图

### 3.5 复合发光材料的 UV-vis 分析

图 5(a), (b), (c) 分别是固体  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$ ,  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 和 Na-MMT 的 UV-vis 漫反射光谱图. 图 5(a) 位于 258 nm, 331 nm 处的两个谱带分别归属于配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  中配体 L 的苯环和羰基的  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁吸收峰. 配离子  $[\text{TbL}^{3-}]^{3+}$  插层组装到蒙脱土层板间以后, 配体 L 的苯环和羰基的  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁吸收谱带合并成一个谱带并红移至 330 nm 处. 这主要是由于 MMT 的层状刚性微环境以及 MMT 层板与配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  之间的超分子作用限制了酰胺 N 原子上苄基的自由旋转, 使 N 原子上  $-\text{CH}_2-$  与酰胺基和苯环的超共轭作用增强, 苄基上的苯环和 N- 苄基酰胺基通过与  $-\text{CH}_2-$  的超共轭作用形成了一个更大的共轭

体系. 复合发光材料层板间纳米级的通道可能使邻近配体 L 的苯环之间发生  $\pi$ - $\pi$  堆叠, 在局部形成 J 型聚集物<sup>[19]</sup>, 这可能也是复合发光材料中配体  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁吸收谱带红移的一个原因. 复合发光材料 uv-vis 光谱中配体 L 的  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子吸收带的这些变化与复合发光材料的 IR 谱分析结果一致, 为配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  已插入 MMT 层板间提供了又一佐证.

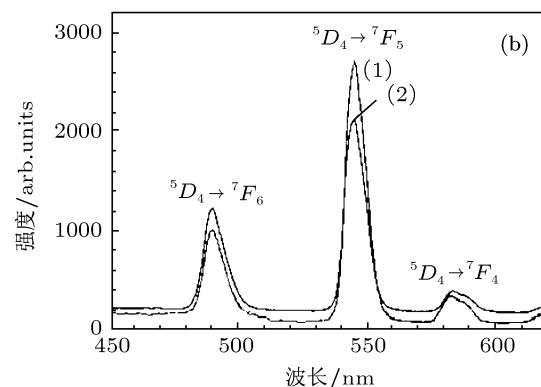
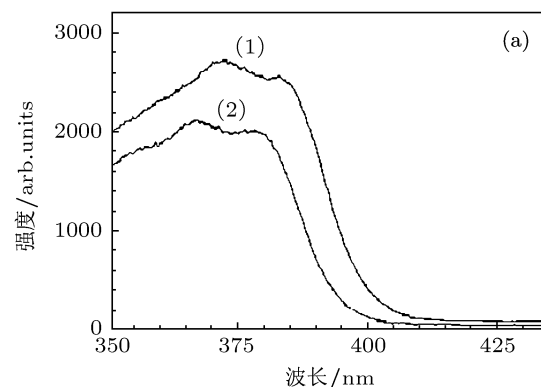


图 6 (1)  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT, (2)  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  的 (a) 激发光谱和 (b) 发射光谱

### 3.6 复合发光材料的荧光光谱

在室温和相同测试条件下测得的配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  和插层材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 两种纯固体粉末样品的激发光谱和发射光谱分别见图 6(a) 和图 6(b), 主要荧光光谱数据列于表 2. 这两种固体粉末在紫外光激发下均可发出较强的绿色荧光. 室温下, 分别用这两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, 都同时在 491, 545 和 583 nm 附近出现三个发射峰, 分别归属于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4$ ) 跃迁, 其中都以位于 545 nm 附近的磁偶极跃迁  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  所对应的特征发射峰相对强度最大. 由图 6(b) 和表 2 数据可知, 插层材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 的荧光相对强度比铽配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  的荧光相对强度增大.

[TbL]<sup>3+</sup>-MMT 和 [TbL](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 两种化合物中 Tb<sup>3+</sup> 的百分含量分别为 4.78% 和 9.85%, 由此可推算出两种化合物中单位质量 Tb<sup>3+</sup> 荧光相对强度的比值为 2.6:1 (即两种化合物 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 发射峰的相对强度除以化合物中 Tb<sup>3+</sup> 含量所得商的比值). 由此可见, 插层材料 [TbL]<sup>3+</sup>-MMT 的单位质量 Tb<sup>3+</sup> 相对荧光强度大大高于配合物 [TbL](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. 这主要是因为 MMT 层间刚性微环境以及插层配离子 [TbL]<sup>3+</sup> 与 MMT 层板之间的超分子作用能使配离子 [TbL]<sup>3+</sup> 中配体 L 的柔性减弱刚性增大, 其端基中羰基与苯环的共轭程度也增大, 使配体 L 的最低激发三重态能级与 Tb<sup>3+</sup> 的激发态 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级匹配得更好, 从而使配体 L 能更有效地将所吸收的激发能传递给 Tb<sup>3+</sup> 离子 (即天线效应),

敏化后者发出其特征荧光. [TbL]<sup>3+</sup> 与 MMT 层板间的超分子作用以及 MMT 刚性层板的限域作用可以有效限制发光活性中心 [TbL]<sup>3+</sup> 离子的热振动, 层板还可以隔离外界潮气, 阻止因水分子与 Tb<sup>3+</sup> 离子配位而产生的 HO 基团高能热振动, 使热振动引起的非辐射跃迁能量损失大大减少, 这也是复合发光材料 [TbL]<sup>3+</sup>-MMT 的荧光相对强度较配合物 [TbL](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 增大的一个重要原因. 此外, 发光活性中心 [TbL]<sup>3+</sup> 离子在复合材料中被 MMT 层板分散、隔离得较好, 使相邻 [TbL]<sup>3+</sup> 离子之间的距离增大, 有效地抑制了因配合物团聚、耦合引起的荧光浓度猝灭, 这对复合材料荧光相对强度较配合物 [TbL](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 增大也有较大的作用.

表 2 配合物和复合发光材料的荧光光谱数据 (括号内为相对强度)

化合物	$\lambda_{ex}/$ nm(EX)	$\lambda_{em}/$ nm(EM)		
		<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>6</sub>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub>
[TbL](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	365	491(1225)	545(2123)	583(381)
[TbL](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *	365	491(645)	545(1028)	583(217)
[TbL] <sup>3+</sup> -MMT	373	492(1003)	546(2687)	584(331)
[TbL] <sup>3+</sup> -MMT*	373	492(819)	546(2150)	584(223)

\* 紫外光照射 120 h 后的样品

### 3.7 复合发光材料对配合物激发波长的调制作用

比较表 2 荧光光谱数据可知, 在相同测试条件下插层组装所得复合发光材料 [TbL]<sup>3+</sup>-MMT 和配合物 [TbL](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的最佳激发波长分别为 373 nm, 365 nm, 前者的激发波长较后者的激发波长向可见光区位移了 8 nm. 这主要是由于复合发光材料中配体 L 的最低激发三重态能级与 Tb<sup>3+</sup> 离子的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级匹配得更好. 复合发光材料中主-客体间的超分子作用和材料刚性层板间纳米级通道的限域作用可能使邻近配体 L 的苯环之间发生  $\pi$ - $\pi$  堆叠, 在局部形成 J 型聚集物<sup>[19]</sup>, 使配体 L 三重态的热去活化速率大大减小, 其向 Tb<sup>3+</sup> 离子传递能量的速率则相应增大, 这对复合发光材料中配合物激发光谱的红移可能也有重要影响. 这些因素使配体 L 敏化 Tb<sup>3+</sup> 离子发射其特征荧光所需要的激发能降低, 从而对配合物的激发波长产生了一定的调制作用, 使激发峰向可见光区发生位移.

### 3.8 复合发光材料的荧光单色性

由表 2 数据可以计算出配合物 [TbL](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和复合发光材料 [TbL]<sup>3+</sup>-MMT 的磁偶极跃

迁 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 发射峰与电偶极跃迁 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub> 发射峰相对强度的比值分别为 1.73 和 2.68, 而且复合发光材料的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 发射峰峰形尖锐, 其半峰宽较配合物 [TbL](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 减小, 说明配离子 [TbL]<sup>3+</sup> 在 MMT 中插层之后, Tb<sup>3+</sup> 离子所发射特征荧光的单色性明显优于 [TbL](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 中的 Tb<sup>3+</sup> 离子. 根据光谱宇称选律, 稀土离子 Tb<sup>3+</sup> 纯的 f 组态内的电偶极跃迁是宇称禁戒的, 只有磁偶极跃迁是允许的. 当 Tb<sup>3+</sup> 在配合物中处于对称中心环境时, 在 Tb<sup>3+</sup> 配合物的荧光光谱中只能观察到磁偶极跃迁光谱. 当被激发的 Tb<sup>3+</sup> 离子未处于对称中心环境时, 由于配体场的微扰, 使 f 组态中混入了不同宇称组态, 宇称选律被部分解禁, 使电偶极跃迁成为可能, 在 Tb<sup>3+</sup> 配合物的荧光光谱中不但能观察到磁偶极跃迁光谱, 也能观察到电偶极跃迁光谱<sup>[20]</sup>. 通常 Tb<sup>3+</sup> 离子所处配位环境的格位对称性越高, 在 Tb<sup>3+</sup> 配合物的荧光光谱中磁偶极跃迁光谱 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 所占比例就越大, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 与电偶极跃迁 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub> 相对强度的比值就越大. 在配合物 [TbL](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 中 Tb<sup>3+</sup> 离子所处配位环境的格位对称性较低, 这一比值就相对较小. 当配离子 [TbL]<sup>3+</sup> 插层组装到 MMT 的层板间以后, 由于

受到 MMT 刚性层状结构微环境、层板间纳米级通道空间的量子尺寸效应以及主-客体间超分子作用的影响,使  $\text{Tb}^{3+}$  离子所处配位环境的格位对称性增大,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  发射峰相对强度增大的幅度大于  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  发射峰,两者的比值随之增大.

### 3.9 复合发光材料的光稳定性

将配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  和插层材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 的固体粉末分别密封装于透明塑料样品袋中同时用紫外光照射 120 h 后测得的主要荧光光谱数据见表 2. 由此可以计算出两种化合物在紫外光照射 120 h 后磁偶极跃迁  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  发射峰相对强度分别比照射前下降了 51.58% 和 19.98%, 表明配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  在 MMT 中插层之后的光稳定性较配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  有显著改善. 这主要是因为主-客体间的超分子作用和 MMT 刚性层状结构微环境的影响使光活性中心  $[\text{TbL}]^{3+}$  的结构比插层组装前更稳定, 因而其耐光性显著增强. 此外, MMT 的层板对紫外光有一定的阻隔作用, 可能也是  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 比  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$  更耐紫外光照射

的一个原因.

## 4 结论

合成了 Tb 的四足配体配合物  $[\text{TbL}](\text{ClO}_4)_3$ , 用离子交换法将 Tb 的四足配体笼状螯合配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  插层组装到了 MMT 的层板间, 制备出了具有良好发光性能及规整层状结构的新型超分子复合发光材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT. 在复合发光材料  $[\text{TbL}]^{3+}$ -MMT 中,  $[\text{TbL}]^{3+}$  仍保持了其在插层组装之前的组成和结构特征. 插层组装后 MMT 层板主体与配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  客体之间的超分子作用、MMT 的层状刚性微环境、层板间纳米级通道空间的量子尺寸效应和限域作用等因素对层板间配离子  $[\text{TbL}]^{3+}$  的发光性能产生了显著的影响: 复合发光材料的荧光相对强度较相应纯配合物增大, 尤其是前者单位质量 Tb 的荧光相对强度较后者显著增大; 前者的荧光单色性和光稳定性也较后者有显著改善; 复合发光材料对其层板间配合物的激发波长有一定的调制作用, 使其激发波长向可见光区发生明显位移.

- [1] Liu Z, Sun L N, Shi L Y, Zhang D S 2011 *Prog. Chem.* **23** 153 (in Chinese) [刘政, 孙丽宁, 施利毅, 张登松 2011 化学进展 **23** 153]
- [2] Cao R, Liu S, Xie L 2008 *Inorg. Chim. Acta* **361** 2013
- [3] Howell R C, Spence K V N, Kahwa I A 1996 *J. Chem. Soc.* **1996** 961
- [4] Magennis S W, Parsons S, Corvol A 1999 *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999** 61
- [5] Lü Y, Zhang J, Wang L, Chen W M 2008 *J. Lumin.* **128** 117
- [6] Huang C H 1997 *Rare Earth Coordination Chemistry* (Beijing: Science Press) p357 (in Chinese) [黄春辉 1997 稀土配位化学 (北京: 科学出版社) 第 357 页]
- [7] Zhang H J, Fu L S, Lin J, Li H R, Meng Q G, Liu F Y, Guo J F, Wang J, Zheng Y X, Yu J B 2002 *Chin. J. Lumin.* **23** 228 (in Chinese) [张洪杰, 符连社, 林君, 李焕荣, 孟庆国, 刘丰祎, 郭俊芳, 王俊, 郑佑轩, 于江波 2002 发光学报 **23** 228]
- [8] Xu Q H, Fu L S, Li L S, Lin J, Zhang H J 2000 *J. Mater. Chem.* **10** 2532
- [9] Gago S, Pillinger M, Sá Ferreira R A 2005 *Chem. Mater.* **17** 5803
- [10] Yuan Q H, Cao Y, Li Y 2010 *Chemistry* **1** 24 (in Chinese) [袁庆华, 曹渊, 李岩 2010 化学通报 **1** 24]
- [11] Cao Q Y, Chen Y H, Liu J H, Li Z H 2009 *Inorg. Chem. Commun.* **12** 48
- [12] Purificación E, Beatriz J L, José P A 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 23
- [13] Sun L N, Fu L S, Liu F Y, Peng C Y, Guo J F, Zhang H J 2005 *Chin. J. Lumin.* **26** 15 (in Chinese) [孙丽宁, 符连社, 刘丰祎, 彭春耘, 郭俊芳, 张洪杰 2005 发光学报 **26** 15]
- [14] Zhou L M, Chen H, Jiang X H 2009 *J. Coll. Interf. Sci.* **332** 16
- [15] Jiang W, Tang Y, Xu L, Liu W S, Tan M Y 2006 *J. Inorg. Chem.* **22** 1690 (in Chinese) [蒋维, 唐瑜, 徐丽, 刘伟生, 谭民裕 2006 无机化学学报 **22** 1690]
- [16] Geary W J 1971 *Coord. Chem. Rev.* **7** 81
- [17] Nakamoto K 1997 *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (New York: John Wiley Press) p251
- [18] Xia Y Y 2004 *Chemistry Laboratory Handbook* (Beijing: Chemical Industry Press) p83 (in Chinese) [夏玉宇 2004 化学实验室手册 (北京: 化学工业出版社) 第 83 页]
- [19] Wen X F, Li M Y, Wang Y, Zhang J P, Fu L M, Hao R, Ma Y, Ai X C 2008 *J. Langmuir.* **24** 6932
- [20] Zheng W J, Chen T F, Yang F 2004 *J. Jinan University (Natural Science)* **25** 335 (in Chinese) [郑文杰, 陈填烽, 杨芳 2004 暨南大学学报 (自然科学版) **25** 335]

# Intercalation assembly, characterization and luminescent properties of novel composite material, Tb(III) complex-montmorillonite\*

Nong Lan-Ping Jiang Wei<sup>†</sup>

(College of Chemistry and Life Sciences, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

(Received 1 May 2011; revised manuscript received 19 July 2011)

## Abstract

Tetrapodal ligand L (2, 2', 2'', 2'''-tetra[N-benzyl-N-phenyl (acetamide)-2-oxymethyl] n-butyl ether) and complex [TbL] (ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> are synthesized. The complex ion with tetrapodal ligand L, [TbL]<sup>3+</sup> is intercalated into the interlayer space of montmorillonite (MMT) by ion exchanging. The obtained luminescent supramolecular composite material, [TbL]<sup>3+</sup>-MMT is characterized by elemental analysis, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and ultraviolet-visible spectroscopy. At the same time, the luminescent properties of the material are also studied. The results show that the intercalated material with regular layered structure and the interlayer spacing ( $d_{001}$ ) approximate to the diameter of the complex ion arranged in the interlayer space of the MMT in the formation of a monolayer emit characteristic green emission of Tb<sup>3+</sup> strongly under the excitation of ultraviolet light. It is also found that the relative luminescence intensity, the luminescence monochromatic index and the light stability of the intercalated material are distinctly improved after the [TbL]<sup>3+</sup> has been intercalated into the MMT. And the excitation wavelength of the complex is modulated till the red shift occurs in the composite material.

**Keywords:** Tb(III) complex, montmorillonite, supramolecular composite luminescent material, luminescent properties

**PACS:** 78.55.Kz

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province of China (Grant No. 7010253) and the Science Research Foundation of Guangdong University of Petrochemical Technology, China (Grant No. 208031).

<sup>†</sup> E-mail: gdmjw@126.com