

文章编号: 1000-7032(2009)06-0862-05

# 分子型含铽离子-磺基水杨酸配合物 无机/有机光功能杂化材料的设计与表征

赵利民, 邵 鑫, 孔 莹

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘要:** 通过对5-磺基水杨酸进行化学修饰并引入偶联基团,同  $Tb^{3+}$  配位后与正硅酸乙酯水解缩聚来制备以强化化学键结合的光功能杂化材料。利用紫外光谱、核磁共振等来表征中间体和材料的结构。荧光数据表明:材料表现出  $Tb^{3+}$  的特征光谱,并具有良好的发光性能。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 发光; 杂化材料; 5-磺基水杨酸; 铽

**中图分类号:** O482.31

**PACS:** 78.55. Kz

**PACC:** 3250F; 7855

**文献标识码:** A

## 1 引 言

近年来,对稀土配合物发光的研究引起了人们的高度重视<sup>[1~6]</sup>。有关稀土水杨酸及其衍生物作为配体三元固体配合物的研究已有较多的报道<sup>[7~13]</sup>。这些研究不仅促进了稀土配位化学理论的发展,而且这类配合物常常因具有较好的荧光特性而得到一定的应用。由于稀土有机配合物本身的热、光、化学稳定性不是很好,人们把稀土配合物掺杂于一定的基质中,从而克服其自身的缺点和免受外界各种猝灭剂的影响。利用溶胶-凝胶法将稀土配合物引入各种基质中,制备出无机/有机杂化发光材料,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。在合成过程中,通过改变前驱体的种类及其比例和制备条件,可以对最终材料进行结构调控、性能优化,从而得到高效发光材料。法国的 Sanchez 根据杂化材料两相间作用力的强弱将杂化材料分为两类:第一类杂化材料两相间存在较弱的作用力,如:氢键、范德华力,又称之为简单掺杂型杂化材料;第二类杂化材料两相间的作用力较强,一般以共价键的形式相连,如 Si—C 键,又称之为分子型杂化材料<sup>[14]</sup>。第二类杂化材料的特点是有机组分与无机组分之间存在很强的作用力,一般以共价键的形式相连。这类材料对于发光中心离子有

很好的固定作用,而且组分可以在分子水平上均匀分布,因而可以有效地避免活性中心的团聚。近年来,这类材料的研究引起了材料科学家的广泛兴趣<sup>[15~17]</sup>。本文选择了一例新的化合物5-磺基水杨酸为有机配体,对其进行化学修饰后通过溶胶-凝胶法得到杂化发光材料并研究其光物理性质,得到了结构均一,发光良好的分子型杂化材料。

## 2 实 验

### 2.1 实验所用试剂

三氨丙基三甲氧基硅烷购自上海跃龙化工厂,5-磺基水杨酸购自天津市大茂化学试剂厂,硝酸铽自制。

### 2.2 中间体的合成

芳香羧酸5-磺基水杨酸(SSA)在惰性气体保护下与过量  $SOCl_2$  回流加热反应,温度控制在  $60^\circ C$  左右,以甲酰胺为催化剂。反应4 h后对产物进行分离提纯,得到酰氯。把酰氯与三氨丙基三甲氧基硅烷(APMS)分别溶于无水乙醇后,在惰性气体保护下反应,并以三乙胺为催化剂。反应大约6 h后进行分离提纯得到油状液体即反应中间体(SSA-APMS)。

### 2.3 杂化发光体系材料的合成

反应中间体 SAA-APMS 首先溶解在无水乙醇中,然后按照  $n(Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) : n(SSA-$

收稿日期: 2009-01-20; 修订日期: 2009-06-24

基金项目: 山东省博士基金; 聊城大学校级青年项目(0810002)资助项目

作者简介: 赵利民(1976-),男,山东聊城人,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: zhaolimin@lcu.edu.cn

APMS):  $n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:3:6:24$  的比例先后加入  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、TEOS 和  $\text{H}_2\text{O}$ , 并加入一滴稀盐酸作为催化剂加速水解缩聚过程。当混合溶液达到均一相以后, 保持温度为  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 直到样品固化形成杂化材料。

## 2.4 分析与测试

核磁共振测定采用 Bruker AVANCE-500 型谱仪测定, 样品溶解在二甲基亚砜中, 以四甲基硅烷为基坐标。紫外吸收光谱采用 Agilent 公司 8453 型紫外可见吸收分光光度计测定, 紫外光源为氙灯, 液体样品使用  $1\text{ cm}$  石英液体池。激发和发射光谱采用美国 Perkin-Elmer LS-55 型分光光度计测

定, 激发光源为  $450\text{ W}$  氙灯, 测定参数: 激发狭缝带宽为  $10\text{ nm}$ , 发射狭缝带宽为  $5\text{ nm}$ , 扫描速度为  $1000\text{ nm/s}$ 。扫描电镜采用日本 JSM-6380LV 型测定。

## 3 结果和讨论

### 3.1 反应机理及杂化材料形成过程

图 1 给出了杂化材料的制备示意图。5-磺基水杨酸首先与过量  $\text{SOCl}_2$  反应生成酰氯, 然后与偶联剂反应生成前驱体。前驱体中含有双重功能键, 一方面芳香羧酸可以以羰基与稀土离子配位形成配位化合物即功能组份, 另一方面硅醇基可

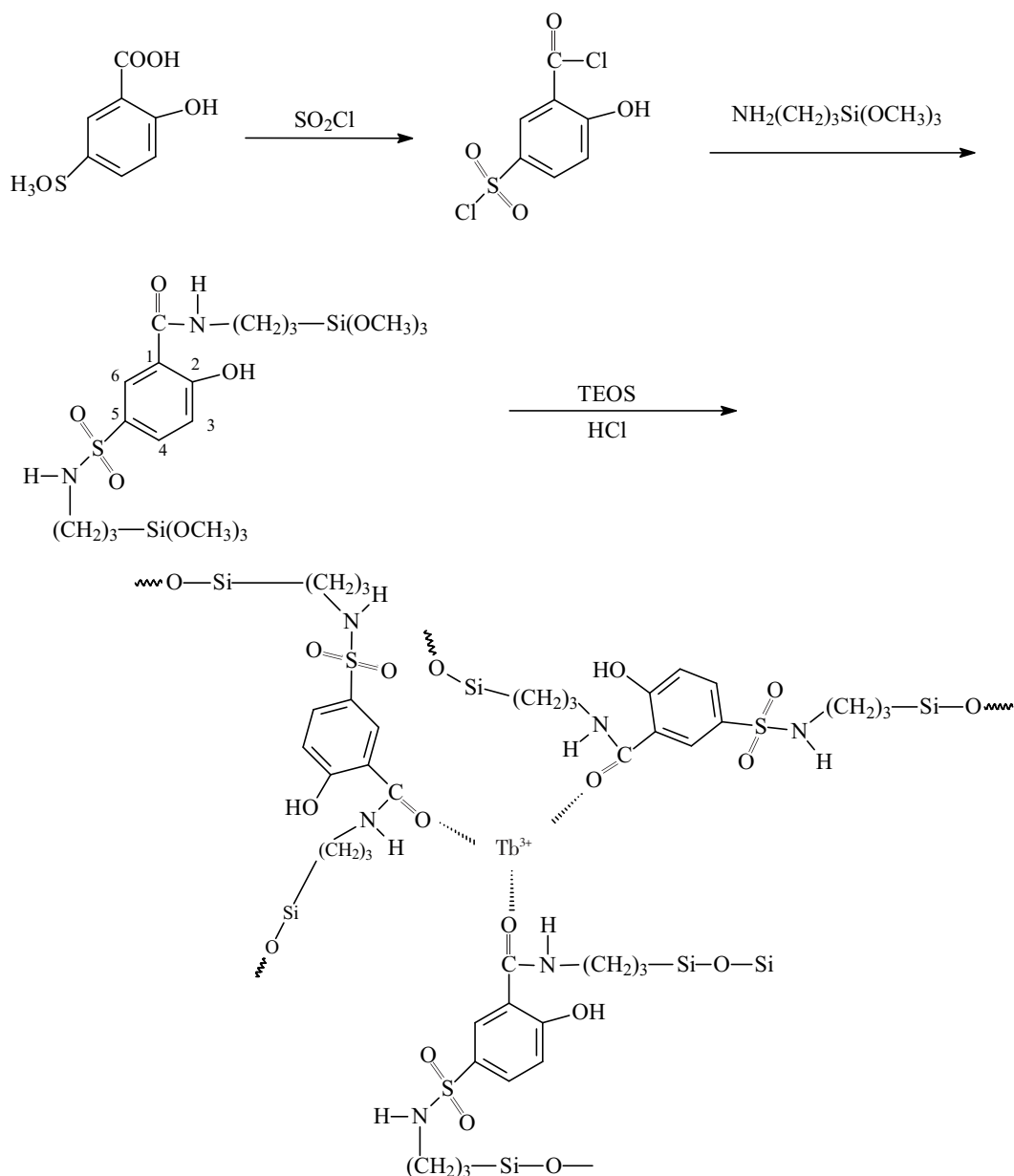


图 1 杂化材料制备的示意图

Fig. 1 Scheme of the synthesis process of the hybrid materials

以与无机基质通过水解缩聚形成杂化材料。

### 3.2 核磁共振分析

氢谱数据表明了所合成的化合物中氢原子的数目和结构类型。碳谱表明了化合物中碳原子的

数目和所处的环境,碳原子位移数与化合物的对应关系已在数据中表明。通过氢谱和碳谱数据可以证明所合成的前驱体的结构。表 1 列出了反应前驱体的核磁数据。

表 1 反应中间体核磁共振数据表

Table 1 The NMR date of procedure

| 前驱体类型(溶剂)       | $^1\text{H}$ NMR $\delta$ 数据 ( $10^{-6}$ )  | $^{13}\text{C}$ NMR $\delta$ 数据 ( $10^{-6}$ )   |
|-----------------|---|---|
| SSA-APMS (DMSO) | 8.31(1H, s, ArH), 7.96(1H, d, ArH), 7.11(1H, s, ArH), 4.64(1H, d, OH), 4.51(1H, t, NH), 4.46(1H, t, NH), 3.70(6H, t, NCH <sub>2</sub> ), 3.48(6H, t, NCH <sub>2</sub> ), 1.23(12H, t, OCH <sub>3</sub> ), 0.71(12H, t, OCH <sub>3</sub> ) | 167.2(C=O), 160.26(C2), 133.21(C5), 132.08(C4), 128.32(C6), 118.20(C3), 112.28(C1), 25.8(C(C(Me) <sub>3</sub> )), 22.7(CH <sub>2</sub> ), 0.8(CH <sub>3</sub> -OMe) |

### 3.3 紫外光谱分析

图 2 给出了 SSA, SSA-APMS 和杂化材料的紫外吸收光谱。紫外光谱表明了有机化合物电子分布的信息。从图中可以看出 SSA 和 SSA-APMS 几乎具有相同的  $\pi-\pi^*$  跃迁,这是因为当芳香羧酸转化为中间体后仅仅是接上长链的硅醇基团,芳香共轭体系的电子分布几乎没有改变。当前驱体与稀土离子  $\text{Tb}^{3+}$  形成配位化合物后,由于配位化合物改变了有机配体周围的电子环境,可以看到一个明显的蓝移现象发生。

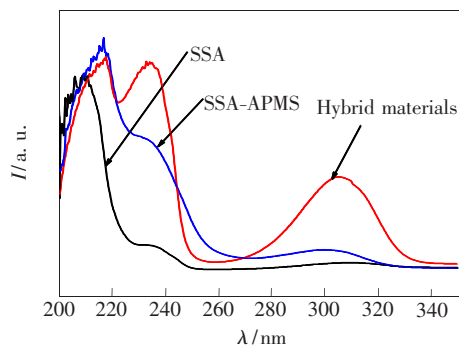


图 2 SSA, SSA-APMS 和杂化材料的紫外吸收光谱  
Fig. 2 Ultraviolet absorption spectra of SSA, SSA-APMS, and the hybrid materials

### 3.4 材料的发光性能

图 3 是杂化材料的激发光谱(a)和发射光谱(b)。从图中可以看出激发光谱由 200 ~ 260 nm 范围内的两个宽峰组成,其最大激发波长分别为 221 nm 和 243 nm,这说明  $\text{Tb}^{3+}$  已经形成配位化合物。在  $\lambda = 221$  nm 波长激发下,杂化材料发出  $\text{Tb}^{3+}$  的特征发射,其跃迁为  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ),对应的波长分别为 489, 544, 581, 620 nm,以绿色  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  的发射强度最强。

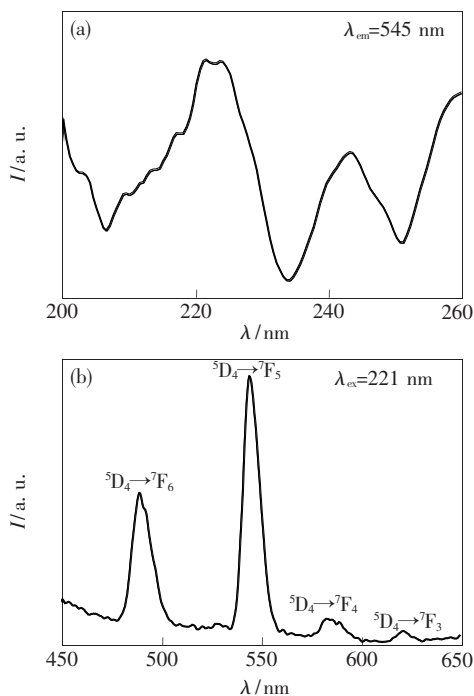


图 3 杂化材料的激发光谱(a)与发射光谱(b)  
Fig. 3 (a)Excitation and (b) emission spectra of the hybrid materials

### 3.5 扫描电镜分析

图 4 为制得的杂化材料的扫描电镜图片,从

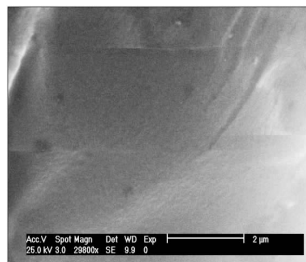


图 4 杂化材料的扫描电镜图  
Fig. 4 SEM image of the hybrid materials

图中可以看出,所得材料整体形貌统一,功能组份分布均匀,没有通常掺杂型杂化材料出现的两项相分离现象。

具有较高的发光性能,得到了铽离子的特征绿光且发射强度较强,单色性较好,且没出现相分离现象,完全可以在光、电、玻璃、陶瓷等方面取得进一步的广泛应用。

## 4 结 论

本文制得的分子型无机/有机杂化发光材料

## 参 考 文 献:

- [1] Wang Mingzhao, Xia Jiangbin, Jin Linpei, *et al.* One novel red-luminescent coordination polymer of Eu-p-benzenedicarboxylate with nitrogen-donor-containing lewis base [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2003, **14**(1):94-95.
- [2] Liang B, Zhu M X, Zhu W G. Synthesis and photoluminescence of new europium complex Eu(DBM)<sub>3</sub>(DPPZ) with dipyrrophenazine ligand [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2003, **14**(1):43-46.
- [3] Lin Qin, Fu Lianshe, Liang Yujun, *et al.* Preparation, Photo and electroluminescence properties of novel rare earth aromatic carboxylates [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2002, **20**(4):264-267 (in Chinese).
- [4] Li Wenxian, Zhang Ruiping, Guo Lei, *et al.* Synthesis of phenylacetic and rare earth complexes at low temperature solid state reaction and luminescence property of Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> complexes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(2):207-213 (in Chinese).
- [5] Xu Lijuan, wang ruifen, Zhao Na, *et al.* Synthesis and properties of ternary terbium complexes with halogen-benzoic acid and 1,10-phenanthroline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(5):781-787 (in Chinese).
- [6] Zhang Mei, Zhao Yongliang, Zhao Yangfang, *et al.* Studies on fluorescence property of Eu<sup>3+</sup> dinuclear complexes with 2-thiopheneacetic acid and o-phenanthroline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):827-832 (in Chinese).
- [7] Li Xiufang, Deng Zhenbo, Zhang Yuanyuan, *et al.* Emission mechanism in the Tb complex doped PVK system [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):39-43 (in Chinese).
- [8] Li Yong, Gao Xin, Deng Zhenbo, *et al.* Study on photoluminescence of rare earth complexes with benzoyl salicylic acid [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2001, **19**(6):548-551 (in Chinese).
- [9] Lin Peng, Liang Chunjun, Deng Zhenbo, *et al.* Photovoltaic character of organic EL devices MEH-PPV/Alq<sub>3</sub> [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2005, **25**(6):828-831 (in Chinese).
- [10] LI Wenlian. Progress on rare earth organic electroluminescence [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 1999, **17**(3):267-270 (in Chinese).
- [11] Lin Peihe, Wang Sihong, Chang Shulan. Synthesis and characterization of doping terbium-dichlorosalicylic acid-N-phenyl-β-naphthylamine complexes [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2007, **27**(1):123-125 (in Chinese).
- [12] Sanchez C, Ribot F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry [J]. *New. J. Chem.*, 1994, **18**:1007-1047.
- [13] Franville A C, Zambon D, Mahiou R, *et al.* Synthesis and optical features of an europium organic-inorganic silicate hybrid [J]. *J. Alloys and Compounds*, 1998, **275-277**:831-834.
- [14] Franville A C, Mahiou R, Zambon D, *et al.* Molecular design of luminescent organic-inorganic hybrid materials activated by europium (III) ions [J]. *Solid State Sci.*, 2001, **3**(1-2):211-222.
- [15] Shavaleev N M, Pope S J A, Bell Z R, *et al.* Visible-light sensitisation of near-infrared luminescence from Yb(III), Nd(III) and Er(III) complexes of 3,6-bis(2-pyridyl)tetrazine [J]. *Dalton Trans.*, 2003, (5):808-814.
- [16] Wang Q M, Yan B. Novel luminescent molecular-based hybrid organic-inorganic terbium complex covalently bonded materials via sol-gel process [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**(6):747-750.
- [17] Dong D W, Jiang S, Men Y, *et al.* Nanostructured hybrid organic-inorganic lanthanide complex films produced In situ via a sol-gel approach [J]. *Adv. Mater.*, 2000, **12**(9):646-649.

# The Design and Characterization of Inorganic/Organic Hybrid Luminescence Molecule Materials with Terbium-sulfosalicylic Acid Complexes

ZHAO Li-min, SHAO Xin, KONG Ying

(College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract:** 5-sulfosalicylic acid was modified by the amidation reaction by a crosslinking molecule (3-amino-propyl) trimethoxysilane. The modified functional ligand further behaves as a bridge both coordinates to terbium ion and occurs by in-situ sol-gel process with tetraethoxysilane, resulting in a novel hybrid material. Ultraviolet absorption and nuclear magnetic resonance were applied to characterize the obtained hybrid material. Fluorescence spectra showed the strong luminescence of terbium ion in the complex.

**Key words:** sol-gel; luminescence; hybrid materials; 5-sulfosalicylic acid; terbium

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Kz

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A