

4-MAA 与 2-NSA 共插层镁铝水滑石的制备和光物理性质

李 蕾¹, 朱 凯¹, 张 立¹, 陈大舟²

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中国计量科学研究院 化学计量与分析科学研究所, 北京 100013)

摘 要: 在乙二醇介质中, 通过离子交换法, 成功地将一对具有给体-受体性质的发色团 4-甲氧基苯乙酸(4-MAA)与 2-萘磺酸(2-NSA)共插入到层状镁铝水滑石层间, 组装得到晶相单一的共插层类水滑石. 产物采用 XRD、FTIR、TG-DTA 等测试技术进行结构表征, 采用 UV-Vis 吸收光谱和荧光光谱研究其光谱特性. 并用 G03w 软件包中 *ab initio* 分子轨道法(HF/6-31G)计算了客体分子结构和电荷分布, 认为 4-MAA 阴离子是以单层形式以 45° 倾斜排布在层板之间, 而 2-NSA 是以单层形式垂直排布层板之间. 结果表明, 给体-受体进入层间后, 不仅客体与主体层板存在静电力和氢键相互作用, 而且在限域空间内客体之间发生了相互作用, 产生了给体-受体间的能量转移过程.

关 键 词: 水滑石; 共插层; 给体-受体; 能量转移

中图分类号: O641

文献标识码: A

Preparation and Photophysical Properties of Materials Obtained by Co-intercalation of 4-MAA and 2-NSA into Mg-Al-LDH

LI Lei¹, ZHU Kai¹, ZHANG Li¹, CHEN Da-Zhou²

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Chemical Metrology & Analytical Science Division of the National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

Abstract: A pair of chromophores with donor-acceptor properties, 4-methoxyphenylacetic acid (4-MAA) and 2-naphthalene sulfonic acid (2-NSA), were intercalated into the layered double hydroxide (LDH), $[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.17} \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ by the method of ion-exchange procedures in ethylene glycol. The obtained co-intercalation compounds were characterized by X-ray diffraction, infrared and thermogravimetry techniques. The photochemical properties of the obtained compounds were studied by UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy. The guest molecular sizes and structures were investigated utilizing an *ab initio* (HF/6-31G) method by G03w. It was believed that the molecular axis of the interlayer 4-MAA molecule was tilted approximately 45° to the layers, and the molecular axis of the interlayer 2-NSA molecule was perpendicular to the plane of the host layer. Both of them were arranged in monolayer between the metal hydroxide layers. These results indicate that the confinement of the pair of chromophores, 4-MAA-2-NSA, within the interlayer region of hydrotalcites are in favor of guest-host interaction and guest-guest interaction, and that the pair of chromophores, 4-MAA-2-NSA can give rise to energy transfer processes because of the characteristics of their excited states.

Key words: hydrotalcites; co-intercalation; donor-acceptor; energy transfer

插层结构材料是近年来发展迅速的一类新型功能材料^[1-3]. 水滑石(Layer double hydroxides, 简称

LDHs)是一类典型的阴离子型无机层状材料, 其组成通式为: $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, M^{II}

收稿日期: 2011-01-18; 收到修改稿日期: 2011-04-17

基金项目: 国家自然科学基金(20773010) National Natural Science Foundation of China(20773010)

作者简介: 李 蕾(1962-), 女, 教授. E-mail: lilei@mail.buct.edu.cn

和 M^{III} 分别是半径相当的二价和三价金属离子. 由于三价金属离子的同晶取代, 使其层板带永久正电, A^{n-} 是层间维持电荷平衡的可交换的阴离子^[2]. 通过离子交换, 可在层间插入不同种类的客体阴离子, 如: 无机阴离子 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 SO_4^{2-} 、 ClO_3^- 等^[1], 或具有紫外吸收、荧光性能等有机阴离子, 制备出的插层结构材料具有传统无机材料和有机材料无法替代的优点, 在吸附、催化、光、电、磁领域中具有巨大的应用前景^[3-8], 同时该类材料还可在限域空间内调控其性质^[9-12], 近年来成为材料化学领域研究的热点课题. 本课题组曾报道把具有给体-受体性质的一对发色团香豆素-3-甲酸(3-CCA)与 9-蒽甲酸(9-ACA)成功共插入到锌铝水滑石(Zn-Al-LDH)^[11], 制备的共插层产物层间的客体与客体之间在限域空间内产生了给体-受体间的能量转移. 本工作进一步以层状镁铝水滑石为主体, 成功地将一对具有给体-受体性质的发色团 4-甲氧基苯乙酸(4-MAA)与 2-萘磺酸(2-NSA)共插入到层状镁铝水滑石层间, 并同样发现层间的客体与客体之间在限域空间内产生了给体-受体间的能量转移.

1 实验

1.1 Mg-Al-CO₃-LDH 的制备

采用共沉淀法中的恒定 pH 法制备 Mg-Al-CO₃-LDH [$n(Mg): n(Al)=2.0$]. 在充分搅拌下, 将盐溶液(分析纯 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 53.23 g 和分析纯 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 36.02 g 加入到 135 mL 去离子水中配制而成)和碱溶液(分析纯 NaOH 20.87 g 和分析纯 Na_2CO_3 22.92 g 加入到 135 mL 去离子水中配制而成)同时滴加到 108 mL 去离子水中, 通过调节两种溶液的滴加速度, 控制溶液 pH 为 10. 将所得悬浊液, 回流晶化 8 h 后抽滤, 所得产物经水洗后, 70℃ 恒温干燥 24 h. 产物经分析组成为 $[Mg_{0.66} Al_{0.34}(OH)_2](CO_3)_{0.17} \cdot 0.67H_2O$.

1.2 单插层产物和共插层产物的制备

称取 0.66 g 4-MAA($C_9H_{10}O_3$, 99%, 购自 Alfa Aesar 公司)与 0.83 g 2-NSA($C_{10}H_8O_3S$, 98%以上, 购自上海晶纯试剂有限公司)分别溶于 50 mL 分析纯乙二醇中, 然后分别加入 0.49 g Mg-Al-CO₃-LDH, 在 90℃ 恒温下, 搅拌 8 h, 将产物抽滤, 洗涤, 70℃ 恒温干燥 24 h, 即制得单插层产物 Mg-Al-4-MAA-LDH 和 Mg-Al-2-NSA-LDH.

称取 0.34 g 4-MAA 与 0.42 g 2-NSA ($n(4-MAA):$

$n(2-NSA)=1:1$), 溶于 50 mL 分析纯乙二醇中, 加入 0.49 g Mg-Al-CO₃-LDH, 在 90℃ 恒温下, 搅拌 8 h, 将产物抽滤、洗涤, 70℃ 恒温干燥 24 h, 即得到共插层产物. 改变有机客体的投料摩尔比 3:1(0.5 g 4-MAA 与 0.21 g 2-NSA)、2:1(0.45 g 4-MAA 与 0.28 g 2-NSA)、1:2(0.23 g 4-MAA 与 0.56 g 2-NSA)、1:3(0.17 g 4-MAA 与 0.63 g 2-NSA)重复上述共插层实验, 得到不同摩尔比的共插层产物.

1.3 表征

采用日本理学 RIGAKU D/Max-3B 型 X 射线粉末衍射仪(Cu K α 射线, 扫描速度为 5°/min)表征样品的晶体结构; 采用 BRUKER VECTDR22 型红外光谱仪对样品组成进行定性分析(KBr 压片); 采用上海精密科学仪器有限公司 ZRY-1P 型热分析仪对样品的含水量进行定量及对样品的热稳定性进行分析(空气气氛, 升温速率 10 °C/min); 采用日本 HITACHI U-3010/3310 型配有积分球的紫外-可见分光光度计利用标准曲线测定有机单体插入量及样品的紫外吸收光谱; 采用日本 HITACHI 公司 F-4500 型荧光光谱仪测定样品的发射光谱.

2 结果和讨论

2.1 单插层产物的结构表征

采用离子交换法制备得到的 Mg-Al-4-MAA-LDH 和 Mg-Al-2-NSA-LDH, 分析确定产物的组成分别为 $[Mg_{0.66} Al_{0.34}(OH)_2](4-MAA)_{0.34} \cdot 0.67H_2O$, $[Mg_{0.66} Al_{0.34}(OH)_2](2-NSA)_{0.34} \cdot 0.65H_2O$.

图 1 示出了 Mg-Al-CO₃-LDH、Mg-Al-4-MAA-LDH 和 Mg-Al-2-NSA-LDH 的 XRD 图谱, 图 2 为 Mg-Al-CO₃-LDH、Mg-Al-4-MAA-LDH、Mg-Al-2-NSA-LDH、4-MAA 和 2-NSA 的 FTIR 图谱. 由图 1 谱线 a 可知, Mg-Al-CO₃-LDH 显示了层状水滑石特有的衍射峰^[2], 且衍射峰较强, 具有良好的结晶度, (003)衍射峰的 d_{003} 代表层间距为 0.758 nm, 与文献报道的一致^[1-4,7-8,11]. 由图 2 谱线 a 可知, 1360 cm^{-1} 出现的吸收峰是由于 CO_3^{2-} 振动产生的, 表明得到的水滑石是层间为 CO_3^{2-} 阴离子的水滑石. CO_3^{2-} 与层板间存在强烈的相互作用, 在水溶液中其它阴离子很难通过直接离子交换的方法进入层间^[1-4,7,8,11], 但在乙二醇溶液中^[11], 4-MAA 和 2-NSA 阴离子可直接与 CO_3^{2-} 离子交换且容易地进入镁铝水滑石层间. 由图 1 谱线 b 和 c 可知, Mg-Al-4-MAA-LDH 和 Mg-Al-2-NSA-LDH 的(003)衍射峰均向小角度方向移动, 层间距 d_{003} 分别为 1.55 nm 和 1.46 nm, 与

Mg-Al- CO_3 -LDH 的层间距相比明显增大, 说明 4-MAA 和 2-NSA 阴离子在离子交换的过程中进入了层间, 且图 1 谱线 b、c 表明所得的产物晶相单一, 与产物组成分析结果一致。

图 2 谱线 c 和 e 分别与 b 和 d 对比可进一步证明单插层产物中存在有机生色团。图 2 谱线 c、e 中 $3600\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 的宽吸收峰归属于层板羟基和层间水^[2]。 1360 cm^{-1} 处代表 CO_3^{2-} 振动产生的吸收峰在图 2 谱线 c 和 e 中基本消失, 表明 CO_3^{2-} 已被完全交换, 这与图 1 谱线 b 和 c 结果一致; 在图 2 谱线 b、c 中, $1550\sim 1505\text{ cm}^{-1}$ 处是萘的 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰, $1030\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ 附近是磺酸基的特征吸收峰。图 2 谱线 e、d 中 2942 cm^{-1} 是甲基振动吸收峰, 1708 、 1567 cm^{-1} 附近是羧基振动吸收峰, 1240 、 1241 cm^{-1} 则为烷基芳香基醚的吸收峰^[13]。

由于层间阴离子与层板存在相互作用会导致特征振动峰位置的变化, 因此图 2 标出了 4-MAA 和

2-NSA 阴离子插层前后相关振动波数的变化情况。由图 2 谱线 b、c 可知 2-NSA 的磺酸基振动吸收峰插层前后(1029 , 1033 cm^{-1})波数基本没有变化, 这说明 2-NSA 阴离子与水滑石层板间的作用力较弱; 由图 2 谱线 d、e 可知 4-MAA 中的 COO^- 振动吸收峰插层前后由 1708 cm^{-1} 移至 1567 cm^{-1} , 向低波数移动, 这表明客体 4-MAA 中的 COO^- 与主体之间存在着较强的相互作用, 它们之间的相互作用越强, 振动吸收峰波数降低得越多^[12]。因此带负电的 COO^- 与带正电的层板存在静电相互作用, 且还可与层板羟基形成氢键作用, 以上数据说明 4-MAA 与主体的相互作用大于 2-NSA 与主体的相互作用。

图 3 为 Mg-Al-4-MAA-LDH 和 Mg-Al-2-NSA-LDH 的 TG-DTA 曲线。由图 3 可知, 低于 200°C 的吸热峰对应层间水和吸附水分子的脱除^[2], 失重百分比用来确定产物中水的含量, 350°C 以上的放热峰是由于层间有机阴离子脱出、氧化燃烧所致^[8]。由图 3 中差热曲线可知, 单插层产物的放热

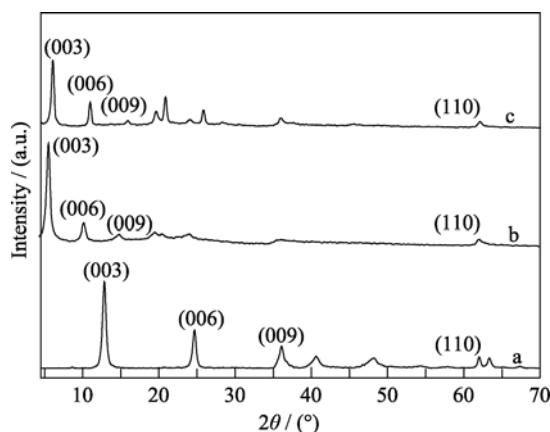


图 1 (a)Mg-Al- CO_3 -LDH, (b)Mg-Al-4-MAA-LDH 和 (c) Mg-Al-2-NSA-LDH 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (a) Mg-Al- CO_3 -LDH, (b) Mg-Al-4-MAA-LDH and (c) Mg-Al-2-NSA-LDH

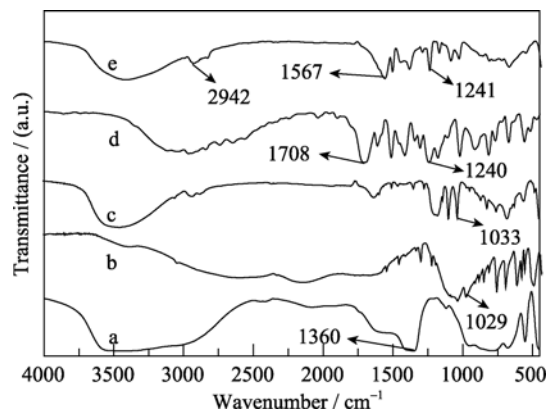


图 2 (a)Mg-Al- CO_3 -LDH、(b) 2-NSA、(c) Mg-Al-2-NSA-LDH、(d) 4-MAA 和 (e) Mg-Al-4-MAA-LDH 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of (a) Mg-Al- CO_3 -LDH, (b) 2-NSA, (c) Mg-Al-2-NSA-LDH, (d) 4-MAA and (e) Mg-Al-4-MAA-LDH

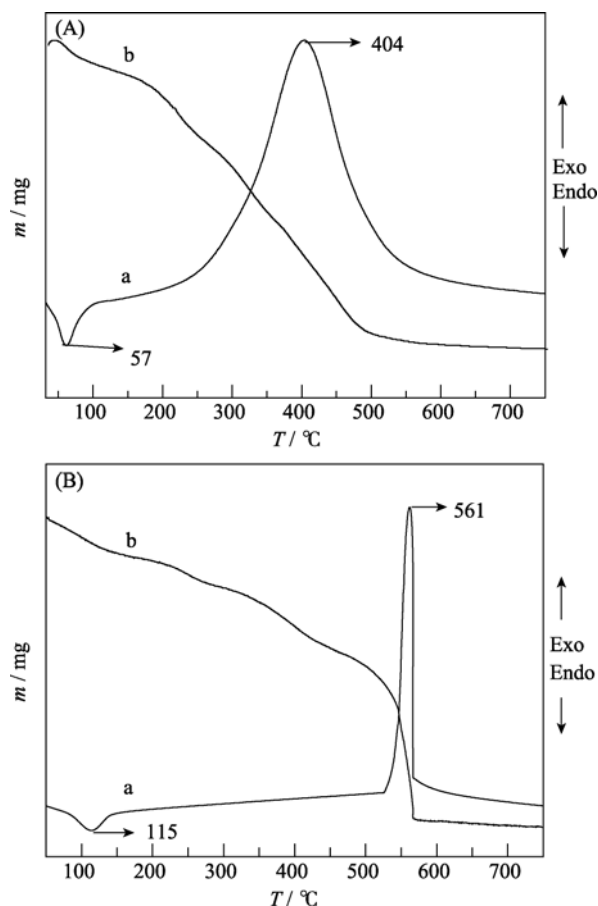


图 3 Mg-Al-4-MAA-LDH(A) 和 Mg-Al-2-NSA-LDH(B) 的 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of Mg-Al-4-MAA-LDH (A) and Mg-Al-2-NSA-LDH(B)

峰温度(404℃、561℃)相比单体的分解温度(357℃、558℃), Mg-Al-4-MAA-LDH 明显提高(提高约 47℃), 而 Mg-Al-2-NSA-LDH 变化不大. 这说明 4-MAA 插层进入水滑石层间后, 由于主体层板与客体分子之间存在着较强的相互作用, 使得 4-MAA 插层产物的热稳定性高于 4-MAA 单体; 而 2-NSA 阴离子与主体层板相互作用力较弱, 因而插层产物的热稳定性与有机单体相差不多, 这与前述的红外分析是一致的.

2.2 共插层产物的结构表征

表 1 列出了不同客体投料摩尔比 $n_{4\text{-MAA}}/n_{2\text{-NSA}}$ 条件下所得共插层产物的组成, 由表 1 可知, 当客体投料摩尔比 $n_{4\text{-MAA}}/n_{2\text{-NSA}}$ 为 1:1 时, 产物中 2-NSA 的含量大于 4-MAA, 说明 Mg-Al- CO_3 -LDH 对 2-NSA 的插层选择性大于 4-MAA, 但可以通过投料摩尔比的改变在一定范围内调控层间两种有机客体的比例.

对不同客体投料摩尔比 $n_{4\text{-MAA}}/n_{2\text{-NSA}}$ (1:1、1:2、1:3、2:1、3:1)条件下共插层所得产物进行了 XRD 和 FTIR 表征(限于篇幅未列谱图). 由 XRD 图谱可知, 代表层间距的 d_{003} 分别为 1.502、1.492、1.472、1.482、1.492 nm, 比镁铝水滑石层间距 0.758 nm 明显增大, 表明有机客体阴离子进入了水滑石层间, 且插层产物保持着良好的层状结构, 晶相单一. FTIR 图谱相应的官能团甲基($\sim 2940\text{ cm}^{-1}$)、磺酸基($\sim 1034\text{ cm}^{-1}$)、羧基($\sim 1570\text{ cm}^{-1}$)的振动波数, 表明产物中存在两种有机生色团, 且对比图 2 中的 b 和 d, 磺酸基的波数基本没有变化, 说明 2-NSA 阴离子与水滑石层板间的作用力较弱, 而 COO^- 振动峰则向低波数移动, 表明客体 4-MAA 与主体之间有较强的相互作用. 此外共插层产物的 FTIR 图谱中 CO_3^{2-} 的特征峰消失, 说明共插层过程离子交换完全.

图 4 仅示出了共插层产物 DTA 曲线. DTA 曲线在大于 300℃ 都存在两个放热峰, 对应的放热峰是由于层间有机阴离子脱出、氧化燃烧所致^[8], 也进一

步表明两种有机生色团进入了层间. 比较图 4 与图 3 对应的曲线 a, 共插层产物的放热峰温度 4-MAA ($\sim 370^\circ\text{C}$) 低于单插层产物(404℃), 而 2-NSA 与单插层产物相似, 基本不变($\sim 560^\circ\text{C}$), 说明层间两个客体同时进入时, 由于 2-NSA 的存在削弱了 4-MAA 与层板的相互作用.

2.3 插层产物的光谱特性

图 5 谱线 a、b、c、d 分别表示 2-NSA、4-MAA、Mg-Al-2-NSA-LDH 和 Mg-Al-4-MAA-LDH 紫外可见吸收图谱, 对谱线 b、d, 4-MAA 单体的最大吸收波长为 290 nm, Mg-Al-4-MAA-LDH 的最大吸收峰在 289 nm, 可见两者的最大吸收峰基本相同, 表明 4-MAA 阴离子在层间仍保持着原有结构, 但谱线 d 在 250 nm 处出现了小肩峰. 这可能是由于在限域空间内, 4-MAA 在层间微环境发生了变化, 与层板存在着相互作用所致. 由谱线 c Mg-Al-2-NSA-LDH 的最大吸收峰出现在 324 nm, 与谱线

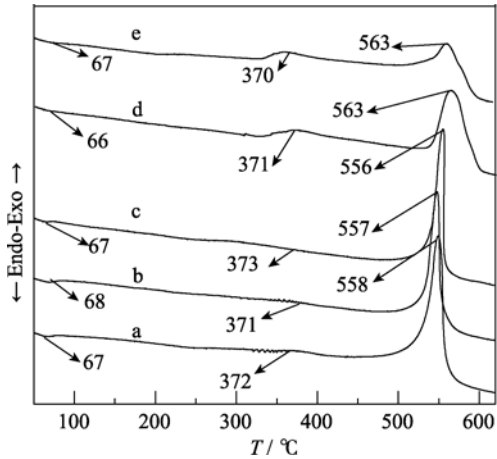


图 4 不同客体投料摩尔比共插层产物的 DTA 曲线
Fig. 4 DTA curves of co-intercalation compounds with different $n_{4\text{-MAA}}/n_{2\text{-NSA}}$ in mixture of solution
(a) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:3; (d) 2:1; (e) 3:1

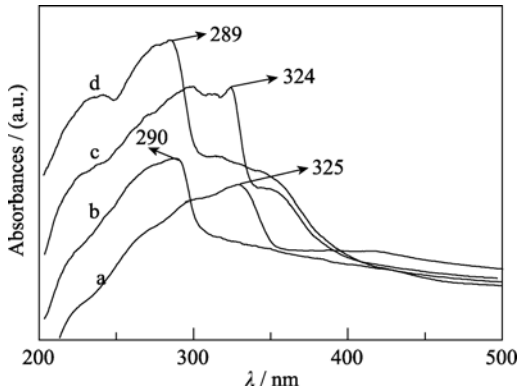


图 5 (a) 2-NSA、(b) 4-MAA、(c) Mg-Al-2-NSA-LDH 和 (d) Mg-Al-4-MAA-LDH 的紫外可见光谱
Fig. 5 UV-Vis spectra of (a) 2-NSA, (b) 4-MAA, (c) Mg-Al-2-NSA-LDH and (d) Mg-Al-4-MAA-LDH

表 1 共插层产物的组成	
Table 1 Chemical compositions of co-intercalation compounds	
Sample ($n_{4\text{-MAA}}/n_{2\text{-NSA}}$ in mixture of solution)	Composition
3:1	$[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2] (4\text{-MAA})_{0.22} (2\text{-NSA})_{0.10} \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$
2:1	$[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2] (4\text{-MAA})_{0.17} (2\text{-NSA})_{0.15} \cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$
1:1	$[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2] (4\text{-MAA})_{0.11} (2\text{-NSA})_{0.21} \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$
1:2	$[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2] (4\text{-MAA})_{0.08} (2\text{-NSA})_{0.24} \cdot 0.64\text{H}_2\text{O}$
1:3	$[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2] (4\text{-MAA})_{0.05} (2\text{-NSA})_{0.27} \cdot 0.63\text{H}_2\text{O}$

(a)2-NSA 的最大吸收 325 nm 基本相同, 同样表明 2-NSA 阴离子在层间仍保持着原有结构. 此外, Mg-Al-2-NSA-LDH 在 324 nm 附近出现了精细结构. 这说明 2-NSA 在限域空间中可能存在由于客体-客体之间的芳环 $\pi-\pi$ 相互作用形成了聚集体^[11].

图 6 表示共插层产物的紫外可见图谱. 对比图 5 可以看出, 共插层产物紫外吸收谱线不能用层间两种客体吸收光谱的简单叠加来解释, 这说明共插层产物主体与客体及客体与客体之间相互存在着一定作用, 这与上述的共插层产物的 DTA 分析是一致的.

图 7 为 Mg-Al-4-MAA-LDH、4-MAA、Mg-Al-2-NSA-LDH 和 2-NSA 在最大激发波长 274 nm 下的荧光发射谱, 由谱线 a、b 可知, Mg-Al-4-MAA-LDH 荧光发射谱强度比 4-MAA 大大减弱, 这是因为 4-MAA 进入层间后, 由于限域空间内 4-MAA 之间产生了荧光猝灭. 由谱线 c、d, Mg-Al-2-NSA-LDH 荧光发射谱强度也弱于 2-NSA, 也是因为在限域空间内, 2-NSA 之间芳环 $\pi-\pi$ 相互作用产生了聚集现

象, 导致荧光淬灭^[11], 这与上述紫外可见吸收谱的分析是吻合的. 此外, Mg-Al-2-NSA-LDH 发射峰比 2-NSA 有些蓝移, 而 FTIR 表征(图 2)表明, 2-NSA 与层板相互作用较弱, 这进一步说明是因为在限域空间内, 客体 2-NSA 之间产生了芳环 $\pi-\pi$ 之间的相互作用所致.

图 8 是在 274 nm 波长下激发的投料摩尔比 $n_{4\text{-MAA}}/n_{2\text{-NSA}}$ 分别为 2:1、3:1、1:2、1:3 共插层产物的荧光发射光谱. 图 9 分别表示 4-MAA 和 2-NSA 的吸收光谱与发射光谱. 由图 9 谱线 b 和 c 可知, 4-MAA 和 2-NSA 是一对具有给体和受体性质的生色团, 4-MAA 为给体, 2-NSA 则为受体, 当两者相互作用时可能产生分子间能量转移. 比较图 8 与图 9, 波长在 348 nm 处的荧光发射峰($\lambda_{\text{exc}}=274$ nm)是由 2-NSA 单体引起的, 位于 360 nm 处的肩峰是由于 2-NSA 产生聚集现象所致; 在 303 nm 处出现的荧光

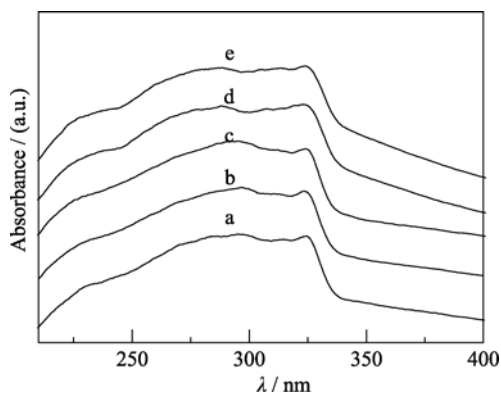


图 6 不同客体投料摩尔比共插层产物的紫外吸收光谱
Fig. 6 UV spectra of co-intercalation compounds with different $n_{4\text{-MAA}}/n_{2\text{-NSA}}$ in mixture of solution
(a)1:1; (b)1:2; (c) 1:3; (d) 2:1; (e) 3:1

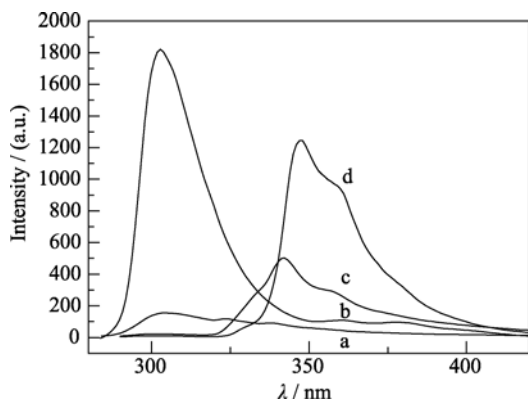


图 7 (a) Mg-Al-4-MAA-LDH、(b) 4-MAA、(c) Mg-Al-2-NSA-LDH 和 (d) 2-NSA 的发射光谱($\lambda_{\text{exc}}=274$ nm)
Fig. 7 Emission spectra of ($\lambda_{\text{exc}}=274$ nm) (a) Mg-Al-4-MAA-LDH, (b) 4-MAA, (c) Mg-Al-2-NSA-LDH and (d) 2-NSA

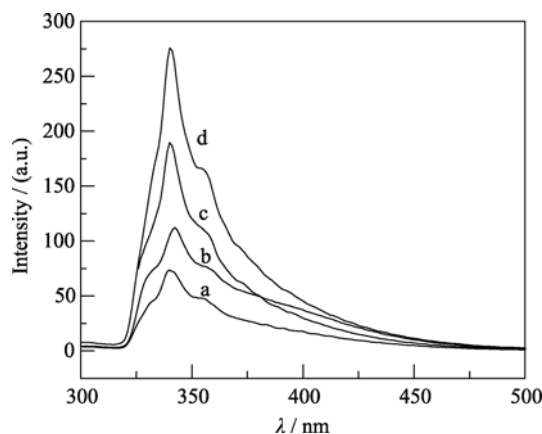


图 8 不同客体投料摩尔比共插层产物的发射光谱($\lambda_{\text{exc}}=274$ nm)
Fig. 8 Emission spectra of co-intercalation compounds with different $n_{4\text{-MAA}}/n_{2\text{-NSA}}$ in mixture of solution($\lambda_{\text{exc}}=274$ nm)
(a) 2:1; (b) 3:1; (c) 1:2; (d)1:3

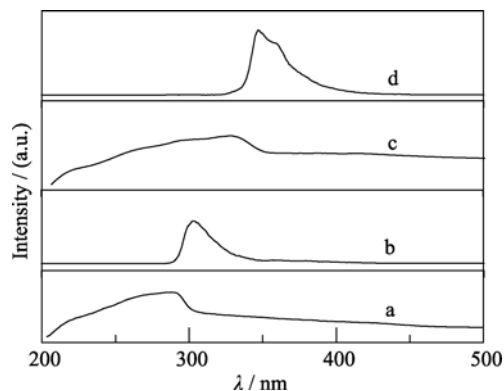


图 9 4-MAA 和 2-NSA 的吸收和发射光谱
Fig. 9 Absorption and emission spectra of 4-MAA and 2-NSA
(a) 4-MAA absorption, (b)4-MAA emission ($\lambda_{\text{exc}}=274$ nm), (c) 2-NSA absorption, (d) 2-NSA emission ($\lambda_{\text{exc}}=274$ nm)

发射峰($\lambda_{\text{exc}}=274\text{ nm}$)归属于单体 4-MAA, 由图 8 的谱线可知, 共插层产物在 303 nm 处的荧光发射峰基本消失, 仅在 348 nm 处出现荧光发射峰, 且随着共插层产物中 2-NSA 含量的增加, 2-NSA 在 348 nm 处的荧光发射峰的强度不但没有因为聚集产生荧光淬灭, 反大大增强. 这说明 4-MAA 与 2-NSA 在限域空间内两客体之间发生了能量转移, 4-MAA 为给体, 2-NSA 则为受体.

3 理论研究

论文采用 G03w 软件包的 *ab initio* (HF/6-31G) 分子轨道法对 4-MAA⁻和 2-NSA⁻阴离子进行了量子化学计算, 从微观角度分析了客体与层板的作用形式. 客体的结构和计算的离子尺寸及电荷布居分别如图 10 和表 2 所示.

据 XRD 表征结果可计算 Mg-Al-CO₃-LDH 六方晶胞参数 $a=0.3048\text{ nm}$, $c=2.274\text{ nm}$, 与文献[2]报道的一致, 由于层板所带的正电荷来自于 Al^{3+} , 由 $3a^2\cdot\sin60^\circ$ [12]可以计算层板 Al^{3+} 所带正电荷的面积约为 0.24 nm^2 , 理论计算羧基和磺酸基的截面积分别大约为 0.23 和 0.21 nm^2 , 可见基本匹配, 依据 XRD 分析, Mg-Al-4-MAA-LDH、Mg-Al-2-NSA-LDH 和共插层产物($n_{4\text{-MAA}}:n_{2\text{-NSA}}=2:1$)的 d_{003} 层间距分别为 1.55、1.46、1.49 nm, 减去层板厚度为 0.48 nm [2], 得到的层间距离分别为 1.07、0.98、1.01 nm. 结合理论计算, 4-MAA 和 2-NSA 的分子尺寸分别为 0.66

表 2 4-MAA 和 2-NSA 阴离子中氧原子的电荷布居
Table 2 Calculated charges for O of 4-MAA and 2-NSA anions

Anion	Calculated charges		
	O ¹	O ²	O ³
4-MAA	-0.7533	-0.7503	-0.6669
2-NSA	-0.6939	-0.7812	-0.6903

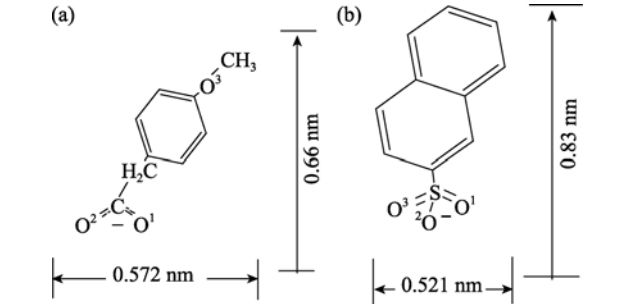


图 10 (a) 4-MAA 和(b) 2-NSA 阴离子的分子结构
Fig. 10 Molecular structure of (a) 4-MAA and (b) 2-NSA anion

和 0.83 nm, 从而推断 4-MAA 和 2-NSA 在单插层产物和共插层产物中的排列方式如图 11 所示. 由于 4-MAA 阴离子的 COO⁻带负电可以平衡主体层板 Al³⁺所带的正电荷, 根据表 2, O¹和 O²两个氧原子带有较多的负电荷, 除了与层板有静电相互作用外, 还可以与主体层板形成两个氢键, 使得主体与客体间存在较强的相互作用, 这与上述红外谱图的分析是一致的. 因而认为 4-MAA 阴离子是以单层形式以 45°倾斜排布在镁铝水滑石层板之间(图 11). 对 2-NSA 阴离子 SO₃⁻中(O²)氧原子所带负电荷较多, 因此 O²直接与层板带正电的 Al³⁺部位相互静电作用, 并还可与层板羟基形成一个氢键, 因此客体与主体层板间的相互作用较弱, 认为 2-NSA 是以单层形式垂直排布层板之间(图 11), 这与前面的红外分析也是一致的. 对于共插层产物, 根据计算得到的数据、XRD 实验数据以及客体分子之间可能的相互作用, 认为 4-MAA 和 2-NSA 客体分子可能的排布是以单层的形式交替排布在层间(图 11), 这样有利于客体之间的协同作用产生能量转移.

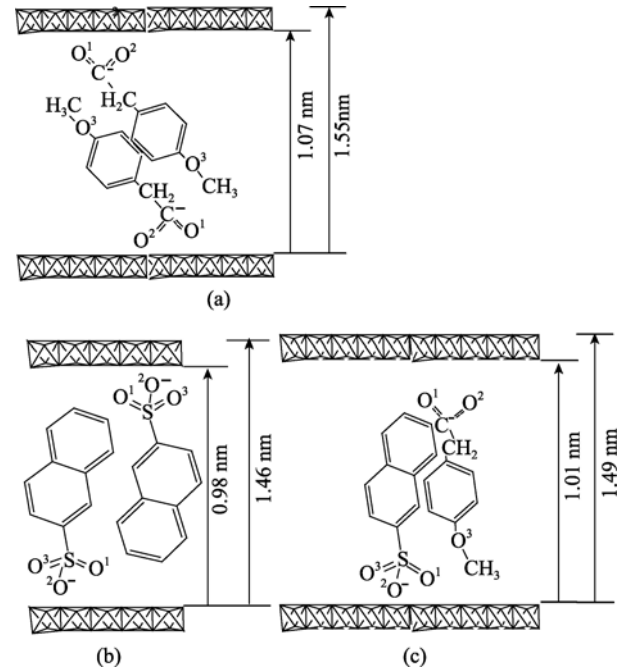


图 11 (a) Mg-Al-4-MAA-LDH、(b) Mg-Al-2-NSA-LDH 和(c) 4-MAA 和 2-NSA 共插产物的结构模型
Fig. 11 Schematic illustration of (a) Mg-Al-4-MAA-LDH, (b) Mg-Al-2-NSA-LDH and (c) co-intercalation compounds

4 结论

以乙二醇为分散介质, 通过离子交换法成功地将一对具有给体-受体性质的生色团共插入到镁铝水滑石层间. 研究表明, 由于给体-受体进入层间,

不仅客体与主体层板存在静电力和氢键相互作用,而且在限域空间内存在客体之间的相互作用,从而产生了给体-受体间的能量转移.

参考文献:

- [1] Khan A I, O'Hare D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**: 3191–3198.
- [2] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 1991, **11(2)**: 173–301.
- [3] 段 雪, 张法智. 插层组装与功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] Ogawa M, Kuroda K. Photofunctions of intercalation compounds. *Chemical Reviews*, 1995, **95(2)**: 399–438.
- [5] Li L, Liu S J, Li B S, *et al.* Preparation and photochemical characterization of compounds by intercalation of organic UV absorbents into Zn-Al hydrotalcite-like compounds. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **23(3)**: 407–414.
- [6] Tanaka T, Nishimoto S, Kameshima Y, *et al.* A novel nanocomposite material prepared by intercalating photoresponsive dendrimers into a layered double hydroxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183(3)**: 479–484.
- [7] Wang Z L, Kang Z H, Wang E B, *et al.* Intercalation and photophysical properties of the tetra-(8-hydroxyquinolato) boron complex and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic anion into Mg-Al layered double hydroxides. *Inorganic Chemistry*, 2006, **45(11)**: 4364–4371.
- [8] Malherbe F, Besse J P. Investigating the effects of guest-host interactions on the properties of anion-exchanged Mg-Al hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **155(2)**: 332–341.
- [9] Aloisi G G, Costantino U, Elisei F, *et al.* Preparation and photo-physical characterisation of nanocomposites obtained by intercalation and co-intercalation of organic chromophores into hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**: 3316–3323.
- [10] Latterini L, Nocchetti M, Aloisi G G, *et al.* Organized chromophores in layered inorganic matrices. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, **360(3)**: 728–740.
- [11] LI Lei, WEN Zheng, CHEN Da-Zhou, *et al.* Preparation and characterization of chromophores pillared Zn-Al-LDH. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(5)**: 1019–1024.
- [12] LI Lei, ZHANG Li, CHEN Da-Zhou, *et al.* Preparation and photophysical properties of chromophores pillared Mg-Al-LDH. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(11)**: 1133–1138.
- [13] 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学, 2 版. 北京: 石油工业出版社, 1990.