

# 稀土铕-芳香羧酸-邻菲罗啉三元有机配合物的合成、表征及发光性能

吴胜男 陈永杰 邢贞方 曹爽 耿秀娟 谢颖 李月

沈阳化工大学辽宁省稀土化学及应用重点实验室, 辽宁 沈阳 110142

**摘要** 分别以4种芳香羧酸—对甲基苯甲酸(PMBA)、对氯苯甲酸(PCBA)、对溴苯甲酸(PBrBA)、对氨基苯甲酸(PABA)—作为第一配体,邻菲罗啉(phen)为第二配体,采用溶剂热法合成了4种稀土铕离子( $\text{Eu}^{3+}$ )的三元有机配合物。通过元素分析、红外光谱、热重分析等手段确定配合物的化学结构,结果表明,4种配合物的组成可表示为 $\text{EuL}_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{L}=\text{PMBA}$ 、 $\text{PCBA}$ 、 $\text{PBrBA}$ 、 $\text{PABA}$ ),芳香羧酸配体和邻菲罗啉均与稀土 $\text{Eu}^{3+}$ 配位;铕配合物在318℃以上才开始出现明显失重,表明其具有良好的热稳定性。研究了4种芳香羧酸配体对紫外光的吸收性能。通过荧光光谱研究了配合物的发光性能,4种配合物均发出 $\text{Eu}^{3+}$ 的特征荧光, ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁发射峰强度顺序为: $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{Eu}(\text{PMBA})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{Eu}(\text{PABA})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ;其国际照明委员会(CIE)色坐标均落在红光区域,能发出纯正的红光。

**关键词** 材料;光学材料;稀土铕配合物;发光光谱法;芳香羧酸配体;发光性能

中图分类号 O433 文献标识码 A

doi 10.3788/AOS201535.0116005

## Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of Rare-Earth Europium Aromatic Carboxylate Organic Complexes with 1, 10-phenanthroline

Wu Shengnan Chen Yongjie Xing Zhenfang Cao Shuang Geng Xiujuan

Xie Ying Li Yue

Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Application of Liaoning Province, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning 110142, China

**Abstract** A series of rare-earth europium organic coordination complexes with the general formula  $\text{EuL}_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (where the first free ligand  $\text{L}=\text{PMBA}$ ,  $\text{PCBA}$ ,  $\text{PBrBA}$ ,  $\text{PABA}$ , the second free ligand  $\text{phen}=1,10\text{-phenanthroline}$ ;  $\text{PMBA}=\text{p-methylbenzoic acid}$ ,  $\text{PCBA}=\text{p-chlorobenzoic acid}$ ,  $\text{PBrBA}=\text{p-bromobenzoic acid}$ ,  $\text{PABA}=\text{p-aminobenzoic acid}$ ) are prepared via solvothermal synthesis procedure. The composition and structure of the resulting complexes are investigated by various means including elemental analysis, infrared (IR) spectroscopy and thermogravimetric analysis. All the aromatic carboxylic acid ligands and phen are coordinated to  $\text{Eu}^{3+}$ . In addition, the europium complex doesn't decompose until 318 °C, which indicates that the complex has a good thermal stabilization. The absorption properties of ultraviolet light of four kinds of aromatic carboxylic acid ligands are studied. The luminescence properties of the complexes have been characterized by fluorescence spectroscopy. All the complexes can emit characteristic luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ion, and the emission intensity of electronic-dipole transition ( ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ ) of the complexes  $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{PMBA})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Eu}(\text{PABA})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2014-08-07; 收到修改稿日期: 2014-09-08

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究重点实验室项目(LS2010119)

作者简介: 吴胜男(1989—),女,硕士研究生,主要从事稀土发光材料方面的研究。E-mail: xiaofeizhu52@163.com

导师简介: 陈永杰(1963—),女,博士,教授,主要从事稀土发光材料的合成及表面活性剂性能方面的研究。

E-mail: cyj200507@aliyun.com(通信联系人)

in turn decreased. The international commission on illumination (CIE) chromaticity coordinates of the complexes are in the red region, and they can also emit pure red light.

**Key words** materials; optical materials; rare-earth europium complexes; luminescence spectrometry; aromatic carboxylic acid ligands; luminescence properties

**OCIS codes** 160.2540; 160.4670; 300.6280; 300.6340; 300.6540

## 1 引 言

稀土有机配合物因其发光来源于三价稀土离子的特征发射而属于中心离子发光型配合物,其光谱谱带窄、发光光谱峰尖锐、谱线强度高、谱线单色性好、色纯度高、发光效率高,理论内量子效率可达100%,在荧光探针、磁性、催化、化学吸附、发光器件等技术领域展现出美好的应用前景<sup>[1-5]</sup>,作为稀土发光材料的研究吸引了众多科研工作者的目光。

芳香羧酸类化合物因其芳香环具有较大的共轭刚性平面,刚性结构良好,当其含有N、O、S等原子时,可与一些稀土金属离子形成具有稳定螯合环的发光结构体,特别是容易通过羧基中的氧原子与稀土离子配位形成具有较好稳定性的稀土发光材料。并且当引入第二配体时可形成稀土三元有机配合物,第二配体能取代溶剂分子配位从而减少非辐射失活,在很大程度上改善其发光性能,已经成为一种具有广泛应用前景的发光材料<sup>[6-8]</sup>。

谭慧等<sup>[9]</sup>在合成稀土铽配合物时发现,苯甲酸衍生物作为第一配体,在羧基对位引入供电子基团,可将多余电子通过苯环传递给羧基中氧原子,配体分子的电子云密度增加,共轭体系程度增大,配位能力增强。

本文以4种芳香羧酸—对甲基苯甲酸、对氯苯甲酸、对溴苯甲酸、对氨基苯甲酸—作为第一配体,邻菲罗啉为第二配体,合成了4种稀土Eu<sup>3+</sup>的三元有机配合物。4种苯甲酸衍生物的取代基团分别为甲基(-CH<sub>3</sub>)、氯基(-Cl)、溴基(-Br)和氨基(-NH<sub>2</sub>),均为供电子基团,可以使苯甲酸的配位能力增强。

通过测定紫外吸收光谱、荧光光谱和色坐标研究了配合物的发光性能,讨论了不同结构的第一配体对配合物发光性能的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

氧化铕(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 分析纯)、对氯苯甲酸(化学纯)、对溴苯甲酸(分析纯)均购买于国药集团化学试剂有限公司,对甲基苯甲酸(分析纯)和对氨基苯甲酸(分析纯)购买于西亚试剂厂,邻菲罗啉、浓硝酸、无水甲醇、氢氧化钠、蒸馏水等试剂均为分析纯,可直接使用。

C、H、N元素含量用德国ELEMENTAR公司的vario EL III型元素分析仪测定。红外光谱(4000~400 cm<sup>-1</sup>)用美国热电公司的NEXUS-470型红外光谱仪,KBr压片法测定。以乙醇作为溶剂和参比液,狭缝宽度为0.5 nm,配体溶液的浓度均为4×10<sup>-5</sup> mol/L,用日本SHIMADZU公司的UV-2550型紫外-可见分光光度计测定4种芳香羧酸配体的紫外吸收光谱(200~400 nm)。配合物的固态荧光光谱用日立F-4600型荧光分光光度计测定,狭缝为2.5 nm,工作电压为500 V,扫描速度为1200 nm/min。热重分析用瑞士METTLER TOLEDO公司的TGA/DSC 1型热重-差热分析仪测定,N<sub>2</sub>气氛,α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空坩埚作为参比物,测量温度范围为25℃~1000℃,升温速率为10℃/min。色坐标用杭州远方光电公司的PMS-50型紫外-可见-近红外光谱分析系统测定,扫描步长为5 nm,激发波长为365 nm。所有测试均在室温下进行。

### 2.2 配合物的合成

#### 2.2.1 硝酸铕的制备

将氧化铕(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)溶于适量的6 mol/L硝酸中,在水浴锅中60℃左右加热蒸发至干,得到白色的硝酸铕固体Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O。将得到的固体置于真空恒温干燥箱内干燥备用。

#### 2.2.2 溶剂热法制备稀土铕的三元有机配合物

按照硝酸铕:对甲基苯甲酸:邻菲罗啉为1:3:1的摩尔比,称取一定质量的硝酸铕、对甲基苯甲酸、邻菲罗

啉,分别溶于适量的无水甲醇中,完全溶解后将两配体溶液混合,用1 mol/L的NaOH水溶液调节混合配体溶液的pH=5~6。将调好pH的配体混合液逐滴加入到硝酸铕甲醇溶液中,在60℃下搅拌1h,使其充分溶解混合。趁热将混合液装入20 ml聚四氟乙烯内衬的水热釜中,120℃下加热反应5h(通过测试配合物的发光性能选定的最佳反应条件),反应完成后自然冷却降至室温,静置后水热釜内析出固体。抽滤,并用无水甲醇洗涤2到3次,将抽滤后得到的固体置于红外真空干燥箱中干燥烘干,得到配合物1[Eu(PMBA)<sub>3</sub>phen·H<sub>2</sub>O]的白色固体粉末。

其余三种配合物的合成过程与配合物1的合成过程相同,配合物2[Eu(PCBA)<sub>3</sub>phen·H<sub>2</sub>O]、3[Eu(PBrBA)<sub>3</sub>phen·H<sub>2</sub>O]、4[Eu(PABA)<sub>3</sub>phen·H<sub>2</sub>O]的第一配体分别为对氯苯甲酸、对溴苯甲酸和对氨基苯甲酸,水热釜中加热反应的温度和时间分别为140℃、160℃、120℃和6、4、4h(通过测试配合物的发光性能选定的最佳反应条件),得到的产物均为白色固体粉末。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 配合物的组成和一般性质

4种配合物的C、H、N元素分析结果如表1所示(表中括号内为理论值)。

表1 4种配合物的元素分析

Table 1 Elemental analysis of four complexes

Complexes	C /%	H /%	N /%
Eu(PMBA) <sub>3</sub> phen·H <sub>2</sub> O	57.11 (57.22)	4.110 (4.106)	4.01 (3.71)
Eu(PCBA) <sub>3</sub> phen·H <sub>2</sub> O	48.23 (48.50)	2.323 (2.695)	3.87 (3.43)
Eu(PBrBA) <sub>3</sub> phen·H <sub>2</sub> O	40.82 (41.68)	2.088 (2.316)	3.36 (2.95)
Eu(PABA) <sub>3</sub> phen·H <sub>2</sub> O	51.57 (52.24)	3.517 (3.694)	9.18 (9.24)

由表1中数据可知,配合物中C、H、N元素含量的实测值与理论值基本相符,合成的4种配合物的组成可表示为EuL<sub>3</sub>phen·H<sub>2</sub>O(L=PMBA, PCBA, PBrBA, PABA)。

室温下,合成的4种稀土铕配合物在空气中都能稳定存在。测试了它们在不同溶剂中的溶解性能,4种配合物在水、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、丙酮、氯仿中均不易溶,在二甲基酰胺(DMF)中有一定的溶解性。

#### 3.2 红外光谱分析

4种稀土铕配合物的红外吸收光谱如图1所示。

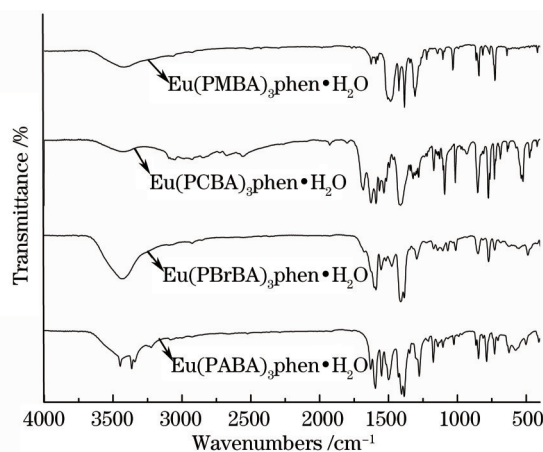


图1 4种配合物的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of four complexes

由图1可以看出,4种配合物的红外光谱相似,说明它们具有相似的结构特点。在3423、3426、3428、3340 cm<sup>-1</sup>处分别有吸收峰,这是由游离羟基的对称伸缩振动( $\nu_{O-H}$ )引起的,表明4种配合物中均含有水分子,且是以结晶水的形式存在的<sup>[10-11]</sup>。配合物4的谱图中,在3448 cm<sup>-1</sup>和3365 cm<sup>-1</sup>处出现两个强的双峰,这是伯氨基(-NH<sub>2</sub>)的特征振动吸收峰,表明对氨基苯甲酸中的伯氨基未参与配位。以配合物2为例来说明自由配

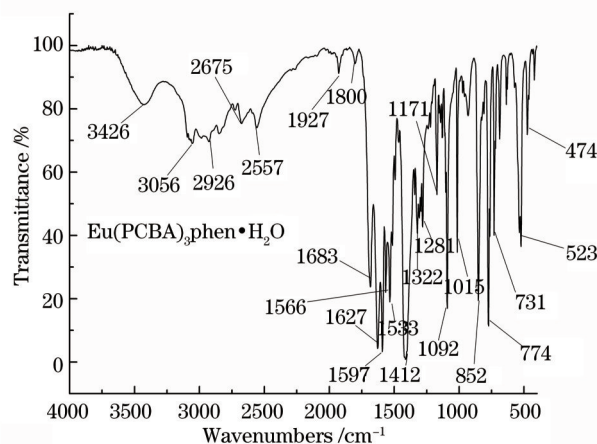


图2 配合物2的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of complex 2

体在配位前后特征吸收峰的变化。

从图2可以看出,配合物2的谱图明显不同于自由配体对氯苯甲酸(PCBA)和邻菲罗啉(phen)的谱图。其中,第一配体PCBA中羧基(C=O)的特征对称伸缩振动峰( $1678\text{ cm}^{-1}$ 和 $1420\text{ cm}^{-1}$ )、羟基(O-H)的面外弯曲振动吸收峰( $2695\text{ cm}^{-1}$ )在形成配合物后均消失,而出现羧酸根( $-\text{COO}^-$ )式的特征反对称伸缩振动峰( $\nu_{\text{as}}=1627\text{ cm}^{-1}$ )和对称伸缩振动峰( $\nu_{\text{s}}=1412\text{ cm}^{-1}$ ),表明羧基是以羧酸盐的形式与 $\text{Eu}^{3+}$ 配位<sup>[12]</sup>。而第二配体phen的特征振动吸收峰在形成配合物后均不同程度地向低波数方向移动,其中C-H的面外弯曲振动吸收峰( $\gamma_{\text{C-H}}$ )由 $854\text{ cm}^{-1}$ 和 $738\text{ cm}^{-1}$ 分别红移到 $852\text{ cm}^{-1}$ 和 $731\text{ cm}^{-1}$ ,C=N的对称伸缩振动吸收峰( $\nu_{\text{C=N}}$ )则由 $1587\text{ cm}^{-1}$ 红移到 $1566\text{ cm}^{-1}$ ,表明phen分子中两个氮原子也参与了配位<sup>[13]</sup>。 $474\text{ cm}^{-1}$ 处则为Eu-O键的对称伸缩振动吸收峰( $\nu_{\text{Eu-O}}$ )。 $3426\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为游离羟基的对称伸缩振动吸收峰( $\nu_{\text{O-H}}$ ),表明配合物中有水分子存在。

### 3.3 紫外吸收光谱分析

4种芳香羧酸配体的紫外吸收光谱如图3所示。

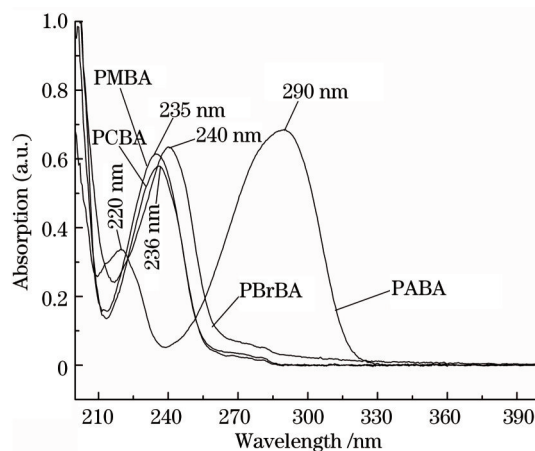


图3 4种配体的紫外吸收光谱

Fig.3 Ultraviolet (UV) absorption spectra of four ligands

4种芳香羧酸配体在200~400 nm范围内均有较强吸收,对应于配体中芳香环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。其中,PMBA、PCBA、PBrBA三种配体的吸收峰峰形十分相似,最强吸收峰峰位基本一致,说明这三种配体的基态到激发态的能级差比较相近<sup>[14]</sup>,吸收峰强度顺序为:PBrBA>PMBA>PCBA。而PABA中受氨基强助色效应的影响<sup>[15]</sup>,最强吸收峰位红移至290 nm。

### 3.4 荧光光谱分析

在发射波长为616 nm监测下测得4种配合物的固态激发光谱如图4所示。



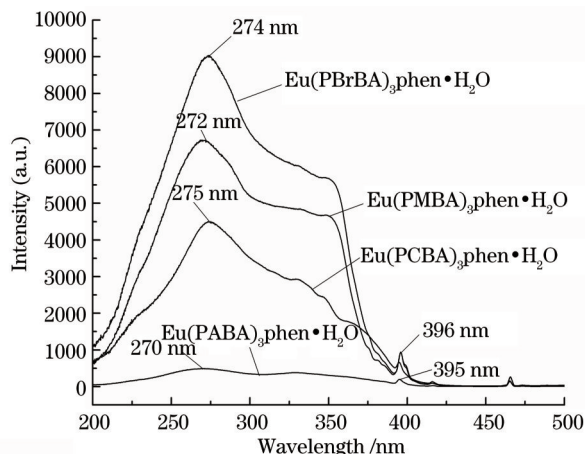


图 4 4 种配合物的激发光谱

Fig.4 Excitation spectra of four complexes

可以看出,配合物 1、2、3、4 的激发光谱在 200~400 nm 范围内均为宽带状,其最大激发波长分别为 272、275、274、270 nm,配合物的宽带激发带来源于第一配体对激发光的跃迁吸收。位于 396 nm 的线性激发峰为  $\text{Eu}^{3+}$  的特征激发峰,但较弱。以最大激发波长为 272 nm 监测下测得的固态发射光谱如图 5 所示。

可以看出,4 种配合物均出现  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射,各配合物的特征发射峰位置( $\lambda/\text{nm}$ )和相对强度 [ $I/(\text{a.u.})$ ] 的数据如表 2 所示。 $R$  为各配合物为 616 nm 处发射峰的相对强度之比值,以配合物 1 的荧光发射峰强度为标准。 $R$  值越大,表示配合物的荧光发射强度越强。

表 2 4 种配合物的荧光光谱数据

Table 2 Data of fluorescence spectra of four complexes

Complexes	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$		${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$		R	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$		${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	
	$\lambda/\text{nm}$	$I(\text{a.u.})$	$\lambda/\text{nm}$	$I(\text{a.u.})$		$\lambda/\text{nm}$	$I(\text{a.u.})$	$\lambda/\text{nm}$	$I(\text{a.u.})$
$\text{Eu}(\text{PMBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	593	572	616	7035	1	651	90	686	439
$\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	593	879	615	5771	0.82	650	56	688	254
$\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	592	733	616	9275	1.32	651	126	686	632
$\text{Eu}(\text{PABA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	593	93	617	579	0.08	652	4	688	25

由图 5 和表 2 可知,配合物的发射光谱中,4 组发射峰分别位于 593、616、651、686 nm,分别对应于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j=1, 2, 3, 4)$  发射跃迁。其中,最强的发射峰是位于 616 nm (615 nm, 617 nm) 的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  电偶极跃迁,较强的发射峰是位于 593 nm (592 nm) 的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  磁偶极跃迁,其电偶极跃迁强度远远高于磁偶极跃迁强度,说明合成的 4 种配合物中均不存在反演中心<sup>[16]</sup>,且中心  $\text{Eu}^{3+}$  离子所处的配位环境对称性低,荧光中以 616 nm 的成分为主,为亮红色,具有较好的单色性。

从图 4 和 5 可以看出,配合物 1、2、3 的荧光强度远远大于配合物 4 的,配合物 1、2、3 的荧光强度强弱顺序为:  $I_{\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}} > I_{\text{Eu}(\text{PMBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}} > I_{\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}}$ 。影响配合物荧光强度的因素主要有两个:1)配体对激发光的吸收能力;2)配体吸收激发光后的能量传递效率<sup>[17]</sup>。根据稀土配合物能量传递的原理,能量传递效率主要取决于稀土离子激发态能级与配体三重态能级的匹配程度,能级匹配较好的能发射出较强的荧光<sup>[18-19]</sup>。由图 3 中可看出,配体 PMBA、PCBA、PBrBA 对紫外光的最大吸收波长相近(236 nm),说明其三重态能级接近<sup>[19]</sup>,且与  $\text{Eu}^{3+}$  离子激发态能级较匹配<sup>[20]</sup>;三种配体对紫外光的吸收能力大小为:  $P_{\text{PBrBA}} > P_{\text{PMBA}} > P_{\text{PCBA}}$ 。而 PABA 因氨基强助色效应的影响,导致其对紫外光的最大吸收波长红移,波长较长,推测其三重态能级较低,与稀土铕离子的激发态能级不匹配。通过以上分析可以很好地解释 4 种配合物的荧光强度大小。

### 3.5 配合物的色坐标

4 种配合物固体样品的色坐标(CIE)、色温( $T_c$ )、色纯度( $P$ )等光色参数如表 3 所示。

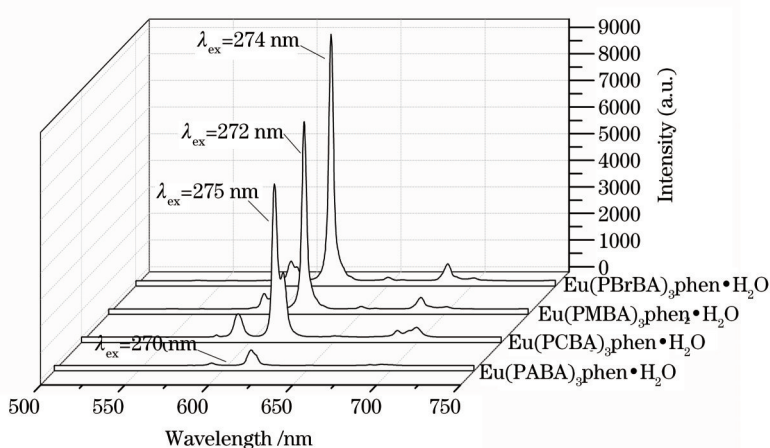


图 5 4种配合物的发射光谱

Fig.5 Emission spectra of four complexes

表 3 4种配合物的光色参数

Table 3 Light and color parameters of four complexes

Complexes	CIE (x,y)	$T_c$ /K	$P$ /%
Eu(PMBA) <sub>3</sub> phen·H <sub>2</sub> O	(0.6671, 0.3313)	1001	99.6
Eu(PCBA) <sub>3</sub> phen·H <sub>2</sub> O	(0.6586, 0.3377)	1001	99.7
Eu(PBrBA) <sub>3</sub> phen·H <sub>2</sub> O	(0.6611, 0.3302)	1001	99.7
Eu(PABA) <sub>3</sub> phen·H <sub>2</sub> O	(0.6678, 0.3300)	1001	99.4

由表3中数据可知,制得的4种铕配合物的色坐标均落在红光区域<sup>[21]</sup>,他们的色坐标与美国国家电视标准委员会(NTSC)规定的标准红色色坐标(0.67, 0.33)基本一致,且色纯度较高,表明他们均能发出纯正的红光。

### 3.6 配合物的热分析

图6为配合物1的热分析曲线,对应的热分解数据列于表4。

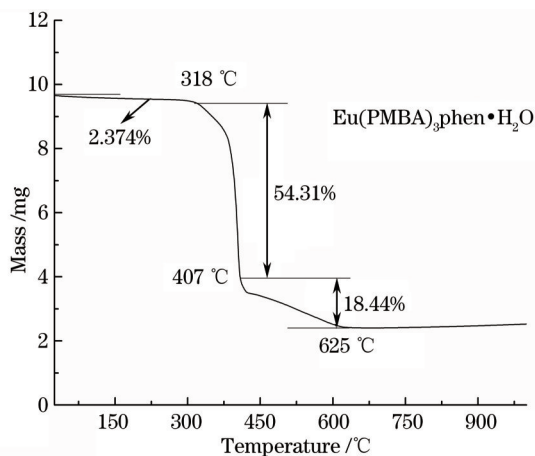


图 6 配合物 1 的热分析曲线

Fig.6 Thermal analysis curve of complex 1

表 4 配合物 1 的热分解数据

Table 4 Thermal decomposition data of complex 1

Process	Temperature range /°C	Weight loss		Losing group	Remaining group
		Calculated value /%	Analytically found /%		
I	25~318	2.384	2.374	H <sub>2</sub> O	Eu(PMBA) <sub>3</sub> phen
II	318~407	53.64	54.31	3C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	Euphen
III	407~625	23.84	18.44	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> -3/2O	1/2Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

配合物 1 的热分解过程可表示为:  $\text{Eu}(\text{PMBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}(\text{PMBA})_3\text{phen} \rightarrow \text{Euphen} \rightarrow 1/2\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。该配合物热分解温度在 318 °C 以上,表明其具有良好的热稳定性。

## 4 结 论

采用溶剂热法合成了 4 种稀土铕三元有机配合物,通过元素分析和红外光谱确定了配合物的组成为  $\text{EuL}_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L}=\text{PMBA}$ 、 $\text{PCBA}$ 、 $\text{PBrBA}$ 、 $\text{PABA}$ )。

4 种配合物的激发光谱均为宽带状,其最大激发波长在 274 nm,配合物的宽带激发带来源于第一配体对激发光的跃迁吸收,位于 396 nm 的线性激发峰为  $\text{Eu}^{3+}$  的特征激发峰,强度较弱。配合物均发出中心  $\text{Eu}^{3+}$  的特征光,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  的电偶极跃迁 (616 nm) 强度远远强于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的磁偶极跃迁 (592 nm) 强度,配合物具有较好的单色性,均能发出纯正的红光。

所研究的 4 种配体中,  $\text{PMBA}$ 、 $\text{PCBA}$  和  $\text{PBrBA}$  三重态能级比较相近,对紫外光的吸收能力顺序为:  $P_{\text{PBrBA}} > P_{\text{PMBA}} > P_{\text{PCBA}}$ 。在配体三重态能级接近的情况下,配体对紫外光的吸收能力越强,配合物的荧光强度越强。三种配合物的电偶极跃迁发射峰的荧光强度顺序为:  $I_{\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}} > I_{\text{Eu}(\text{PMBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}} > I_{\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}}$ 。配体  $\text{PABA}$  受氨基强助色效应的影响,导致紫外吸收红移,三重态能级降低,与稀土  $\text{Eu}^{3+}$  的激发态能级不匹配,因此配合物  $\text{Eu}(\text{PABA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的荧光强度最弱。

4 种配合物具有良好的热稳定性能,可不同程度的溶于 DMF,但不溶于其他大多数有机溶剂。

## 参 考 文 献

- 1 M A Katkova, M N Bochkarev. New trends in design of electroluminescent rare earth metallo-complexes for OLEDs [J]. Dalton Transactions, 2010, 39(29): 6599-6612.
- 2 Li Wenlian. Progress on rare earth organic electroluminescence [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1999, 17(3): 267-270.  
李文连. 稀土有机电致发光研究进展[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3): 267-270.
- 3 X P Zhang, S P Wen, S Hu, *et al.*. Luminescence properties of Eu(III) complex/polyvinylpyrrolidone electrospun composite nanofibers [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(9): 3898-3903.
- 4 Zhang Chunyu, Xiao Liguang, Lu Jingbin, *et al.*. Study on luminescence properties of red color microcavity organic light emitting device with different thicknesses [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(6): 1788-1791.  
张春玉, 肖力光, 陆景彬, 等. 不同厚度红色有机微腔电致发光器件性能研究[J]. 光学学报, 2010, 30(6): 1788-1791.
- 5 Cheng Zhiming, Zhang Fujun. Synthesis of rare earth complex  $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$  and its luminescent performance characterization [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(7): 0716002.  
程志明, 张福俊. 稀土有机配合物  $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$  的合成及发光特性[J]. 光学学报, 2013, 33(7): 0716002.
- 6 J F Wang, D H Zhang, X Liu, *et al.*. Synthesis, crystal structure, and thermal decomposition kinetics of the Ternary Complex  $[\text{Sm}(\text{5-Cl-2-MOBA})_3\text{phen}]_2$  [J]. J Chem Eng Data, 2010, 55(12): 5608-5613.
- 7 Liu Jianfeng, Chen Jifei, Zhao Guoliang. Synthesis, crystal structure and fluorescence spectrum of rare earth(III) complexes with p-hydroxyphenylacetic acid and 1,10-phenanthroline [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(1): 100-106.  
刘建风, 陈吉妃, 赵国良. 基于对羟基苯乙酸及邻菲咯啉的稀土配合物的合成、晶体结构和荧光光谱[J]. 无机化学学报, 2011, 27(1): 100-106.
- 8 Li Liping, Zhang Aiqin, Jia Husheng, *et al.*. Syntheses and luminescent properties of terbium-sulfosalicylic acid-undecylenic acid [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(5): 0516003.  
李利平, 张爱琴, 贾虎生, 等. 绿光荧光粉铽磺基水杨酸十一烯酸的合成及发光机理[J]. 光学学报, 2014, 34(5): 0516003.
- 9 Tan Hui, Wang Liying, Zhou Yue, *et al.*. Synthesis and optical properties of complexes of terbium with aromatic compounds and succinic acid [J]. Chin J Lumin, 2009, 30(1): 101-107.  
谭 慧, 王丽影, 周 悦, 等. 铽-芳香化合物-丁二酸发光配合物的合成及性能[J]. 发光学报, 2009, 30(1): 101-107.
- 10 Lu Yongquan, Deng Zhenhua. Practical Infrared Spectral Analysis [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 1989.  
卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱分析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989.
- 11 Zhang Yanhui, Hao Yanzhong, Pei Juan, *et al.*. Synthesis and fluorescence properties of europium complexes with 4-(4-pyridyl

- formoyl) benzoic acid [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(1): 145-148.  
张彦辉, 郝彦忠, 裴 娟, 等. 铈与 4-(4-吡啶甲酰基)苯甲酸配合物的合成与荧光性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(1): 145-148.
- 12 G X Liu, R Y Huang, L F Huang, *et al.*. A six-connected 3D europium coordination polymer assembled by 5-bromoisophthalic acid (H<sub>2</sub>BIPA) and 1, 10-phenanthroline(phen): Synthesis, characterization and luminescent property [J]. J Chem Crystallogr, 2010, 40(3): 283-287.
- 13 Xu Cunjin, Shi Yanqin. Synthesis and luminescence properties of a reactive ternary europium complex containing 1, 10-phenanthroline [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(1): 116-119.  
徐存进, 施燕琴. 基于邻菲咯啉的反应型三元铈配合物的合成与荧光性质[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(1): 116-119.
- 14 Li Huizhen, Jia Yali, Qiao Xueling, *et al.*. Study on synthesis and fluorescent properties of high-temperature resistant terbium complexes using 4-halogenated (F, Cl) benzoic acids as ligands [J]. Chin J Lumin, 2013, 34(1): 54-60.  
李慧珍, 贾亚丽, 乔雪玲, 等. 耐高温型 4-卤代(氟、氯)苯甲酸铽配合物的合成及荧光性能研究[J]. 发光学报, 2013, 34(1): 54-60.
- 15 Zhu Huaiwu. Spectral Analysis of Organic Molecular Structure [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.  
朱淮武. 有机分子结构波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- 16 Hong Guangyan. Fundamental and Application of Rare Earth Luminescent Materials [M]. Beijing: Science Press, 2011.  
洪广言. 稀土发光材料—基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- 17 Tao Dongliang, Yuan Wei, Cui Yumin, *et al.*. Fluorescent properties of rare earth complexes formed by terbium Ion and halogenated benzoic acids [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2011, 29(1): 73-77.  
陶栋梁, 袁 伟, 崔玉民, 等. 4-卤代苯甲酸铽配合物荧光性能的研究[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(1): 73-77.
- 18 Li Wenxian, Zhang Ruiping, Guo Lei, *et al.*. Low temperature solid state reaction and luminescence property of Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> complexes [J]. Chin J Lumin, 2007, 28(2): 207-213.  
李文先, 张瑞平, 郭 磊, 等. 低温固相反应合成苯乙酸稀土配合物及铈(III)、铽(III)的发光性能[J]. 发光学报, 2007, 28(2): 207-213.
- 19 Lü Jinru, Liu Shengli, Xiao Gengpeng, *et al.*. Terbium complexes with 4-substituted benzoic acid: Synthesis and luminescence properties[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2012, 27(2): 101-105.  
吕晋茹, 刘胜利, 肖庚鹏, 等. 对位取代苯甲酸铽配合物的合成及其荧光性质[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2012, 27(2): 101-105.
- 20 Yuan Jibing, Li Jiahang, Liang Wanli, *et al.*. Synthesis and photoluminescence of three Eu(III) ternary complexes with new secondary ligands with different structure [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(5): 600-604.  
袁继兵, 李嘉航, 梁万里, 等. 含有不同结构第二配体的铈(III)三元有机配合物的合成与发光[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 600-604.
- 21 Feng Wenlin, Liu Qingsong, Zhang Weijie, *et al.*. Luminescent properties and crystal-field analysis for novel yellow-green phosphor CaWO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup>[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(4): 0416004.  
冯文林, 刘青松, 张伟杰, 等. 黄绿色荧光粉 CaWO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup>的发光性质与晶体场分析[J]. 光学学报, 2014, 34(4): 0416004.
- 22 Chen Jinghong, Li Chuanru. Thermal Analysis and Its Application[M]. Beijing: Science Press, 1985.  
陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985.

栏目编辑: 张浩佳