

文章编号: 1000-7032(2009)01-0101-07

铽-芳香化合物-丁二酸发光配合物的合成及性能

谭 慧, 王丽影, 周 悦, 苟丽宁, 吴盘亮, 郭栋才*

(湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 以苯甲酸及其衍生物为第一配体、丁二酸为第二配体, 在非水性溶剂条件下合成了6种新的铽三元荧光配合物。利用元素分析、EDTA配位滴定分析、红外光谱和紫外吸收光谱分析对目标物的组成与结构进行了表征, 并研究了其发光性能和热稳定性。结果表明: 丁二酸的引入显著地加强了各第一配体向中心铽离子传递能量的能力, 其传递能量的顺序为: 对氯苯甲酸 > 间氯苯甲酸 > 大茴香酸 > 对甲基苯甲酸 > 苯甲酸 > 对羟基苯甲酸。目标配合物与其相对应的二元配合物比较荧光强度有了显著的提高。

关键词: 铽; 配合物; 光致发光

中图分类号: O482.31; O614.33

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

具有共轭刚性平面的芳香环通过羧基氧与稀土离子配位能形成具有较好的发光性和稳定性的稀土配合物, 是一类比较有前景的稀土有机发光材料^[1-3]。第二配体通过“协同效应”和最大限度地满足中心离子的配位数可增强配合物的稳定性和能量传递效率, 且第二配体的结构不同对能量的传输能力也不相同^[4-8], 因而常通过引入第二配体合成具有较高共轭程度的稀土三元配合物, 以提高稀土有机配合物发光效率, 制备高性能的荧光材料。

以苯甲酸及其衍生物为第一配体, 邻菲咯啉^[9]、联吡啶^[10]、丙烯晴、丙烯酰胺、顺丁烯二酸酐^[11,12]等为第二配体的稀土三元配合物已有报道, 结果表明它们均能发出较强荧光^[13]。而多羧酸有机配体与稀土离子组装形成的配合物^[14,15], 通常具有新颖的结构, 特殊的光谱性质与磁学性质。丁二酸由于其灵活与多样的配位形式, 受到了人们的广泛关注^[16,17]。为了开发发光强度优良且廉价的新型稀土发光材料, 本文在非水性介质中以 Tb^{3+} 为中心离子, 苯甲酸及其衍生物为第一配体、丁二酸为第二配体合成六种新的配合物(未见文献报道), 通过红外光谱、紫外吸收光谱

对其结构进行表征, 研究了其热稳定和发光等方面的性质, 并将目标配合物与其相对应的二元配合物发光强度进行对比, 探讨了第二配体丁二酸的协同作用对目标配合物发光效率的影响。该系列目标配合物在工业、医用及其他方面的应用有待研究。

2 实 验

2.1 实验药品

氧化铽(Tb_2O_3), 99.99%; 乙醇钠无水乙醇溶液, 自制^[18]; 苯甲酸(BAH)、对甲基苯甲酸(PMBAH)、间氯苯甲酸(MCBAH)、对氯苯甲酸(PCBAH)、对羟基苯甲酸(PHBAH)和大茴香酸(MBAH)等为化学纯; 丁二酸(BDAH)及其它试剂为分析纯。

2.2 实验仪器及检测方法

红外光谱($450 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$)用 PERKIN-ELMER Spectrum One 红外光谱仪, 溴化钾压片测定。紫外吸收光谱($220 \sim 380 \text{ nm}$)用二甲亚砜溶解样品, 由 LabTech UV-2100 紫外可见分光光度计测定。荧光光谱用 HIACHI F-4500 型荧光分光光度计测定, 扫描速度为 1200 nm/min , 入射狭缝带宽为 2.5 nm 。配合物中铽元素的含量由 EDTA 容量法测定, 将配合物用混酸 [$V(\text{HNO}_3)$]:

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-11-24

基金项目: 湖南省自然科学基金(05JJ30020); 湖南省科技厅科技开发基金(04GK3035)资助项目

作者简介: 谭慧(1984-), 女, 湖南湘潭人, 主要从事稀土功能材料的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: dcguo2001@163.com, Tel: (0731)8821449

$V(\text{HClO}_4) = 1:1]$ 加热硝化分解,得到的溶液用六亚甲基四胺溶液调 $\text{pH} = 5 \sim 6$,二甲酚橙作指示剂;C、O 元素的含量利用美国 LECO TC-436、CS-444 型元素分析仪测定。热稳定性能用德国 NETZSCH STA449C 综合热分析仪测定,参比物为空坩埚,氮气氛,升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.3 配合物的制备

目标配合物的合成方法基本相似,现仅以 $\text{Tb}(\text{PMBA})(\text{BDA}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为例进行说明。称取 2 mmol (0.1361 g) 对甲基苯甲酸(第一配体)置于锥形瓶中,加入适量的无水乙醇搅拌至完全溶解;称取 1 mmol (0.3658 g) Tb_2O_3 于烧杯中加入适量浓盐酸加热并搅拌溶解,蒸干得到白色粉末状氯化铽,待其冷却后制得氯化铽的无水乙醇溶液并缓慢滴加到锥形瓶中。反应约 0.5 h 后在紫外

灯下观测到产物有微弱绿色荧光。缓慢滴加含有 2 mmol (0.1181 g) 丁二酸的无水乙醇溶液与上述溶液中,用乙醇钠的无水乙醇溶液调节 pH 至 $6 \sim 7$,反应 0.5 h 后在紫外灯下检测到目标配合物发出明亮绿光。继续反应 4 h 后静置,待沉淀完全析出后抽滤,用无水乙醇洗涤三次,再用丙酮洗涤一次,干燥备用。二元配合物的制备方法同三元配合物,但其反应物的 $n(\text{Tb}^{3+}):n(\text{配体}) = 1:3$ 。

3 结果与讨论

3.1 配合物的性质及组成

目标配合物均为黄色固体粉末,难溶于水、乙醇、乙醚和丙酮等溶剂,溶于二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺等溶剂。其元素分析结果见表 1。

表 1 配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of the complexes

Molecular formula of complexes	Re	C	O
$\text{Tb}(\text{BA})(\text{BDA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35.96(36.78)	31.79(30.57)	30.72(29.62)
$\text{Tb}(\text{PMBA})(\text{BDA}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	37.23(37.12)	34.84(33.66)	27.07(26.16)
$\text{Tb}_2(\text{MCBA})_3(\text{BDA})_{0.5}\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	35.74(34.05)	29.09(29.59)	16.85(15.43)
$\text{Tb}_2(\text{PCBA})_3(\text{BDA})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	33.23(32.70)	31.44(30.89)	18.98(19.75)
$\text{Tb}(\text{PHBA})(\text{BDA}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	35.78(36.95)	31.91(30.72)	30.56(29.76)
$\text{Tb}_2(\text{MBA})_2(\text{BDA})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.78(37.70)	30.11(28.49)	23.98(22.77)

Note: the calculated values is in the parentheses

3.2 红外光谱分析

目标配合物及其第一配体(苯甲酸、对甲基苯甲酸、间氯苯甲酸、对氯苯甲酸、对羟基苯甲酸和大茴香酸)和第二配体丁二酸的红外光谱如图 1 所示。谱图显示所有目标物的红外光谱基本一致,表明其结构相似,但各配体的红外光谱存在明显的不同,说明配体在形成配合物后结构环境发生了改变。

将目标配合物的红外光谱(图 1a~f)分别与其第一配体的红外光谱(图 1g~l)对比分析,结果表明:自由配体苯甲酸、间氯苯甲酸、对甲基苯甲酸、对氯苯甲酸、对羟基苯甲酸和大茴香酸的特征吸收峰在形成配合物后均消失,其对应的目标配合物分别在 $1424, 1547\text{ cm}^{-1}$ 处, $1450, 1527\text{ cm}^{-1}$ 处, $1443, 1527\text{ cm}^{-1}$ 处, $1457, 1541\text{ cm}^{-1}$ 处, $1380, 1521\text{ cm}^{-1}$ 处,以及 $1405, 1534\text{ cm}^{-1}$ 处

灯下观测到产物有微弱绿色荧光。缓慢滴加含有 2 mmol (0.1181 g) 丁二酸的无水乙醇溶液与上述溶液中,用乙醇钠的无水乙醇溶液调节 pH 至 $6 \sim 7$,反应 0.5 h 后在紫外灯下检测到目标配合物发出明亮绿光。继续反应 4 h 后静置,待沉淀完全析出后抽滤,用无水乙醇洗涤三次,再用丙酮洗涤一次,干燥备用。二元配合物的制备方法同三元配合物,但其反应物的 $n(\text{Tb}^{3+}):n(\text{配体}) = 1:3$ 。

图 1 配合物及其配体的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of complexes and ligands. (a) $\text{Tb}(\text{BA})(\text{BDA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Tb}(\text{PMBA})(\text{BDA}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Tb}_2(\text{MCBA})_3(\text{BDA})_{0.5}\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (d) $\text{Tb}_2(\text{PCBA})_3(\text{BDA})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; (e) $\text{Tb}(\text{PHBA})(\text{BDA}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; (f) $\text{Tb}_2(\text{MBA})_2(\text{BDA})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (g) BAH; (h) PMBAH; (i) MCBAH; (j) PCBAH; (k) PHBAH; (l) MBAH; (m) BDAH.

出现了羧基的对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{s(\text{oco})}$ 和反对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{as(\text{oco})}$, 说明各第一配体的羧基氧原子均与 Tb^{3+} 配位。

第二配体丁二酸红外光谱(图1m)中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰在 1716 cm^{-1} 处, $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰在 $3300\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 处, $\text{O}-\text{H}$ 面外变形振动吸收峰在 888 cm^{-1} 处, $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰在 1427 cm^{-1} 左右。形成配合物(图1a~f)后其特征吸收峰消失, 且分别在 $1581, 1587, 1593, 1581, 1600, 1587\text{ cm}^{-1}$ 处出现羧基的反对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{as(\text{oco})}$, 在 $1436, 1442, 1455, 1429, 1429, 1436\text{ cm}^{-1}$ 处出现羧基对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{s(\text{oco})}$, 且 $\Delta\nu_{as-s}$ 均小于丁二酸钠的 $\Delta\nu_{as-s}$

(152 cm^{-1})^[19], 说明丁二酸的羧基氧原子与中心 Tb^{3+} 双齿配位^[20,21]。

所有目标配合物在 $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 出现一宽吸收峰, 为水分子振动吸收峰, 且在 $510\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 出现了水 ρ_w 的面内摇摆峰, 表明配合物中含有未参与配位的水分子, 进一步确定的配合物结构。

3.3 紫外吸收光谱分析

目标配合物及其配体的紫外光谱数据如表2, 结果表明, 所有目标配合物的紫外光谱基本相似, 本文仅给出了 $\text{Tb}(\text{PHBA})(\text{BDA})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 及其配体的紫外光谱(见图2)。

配合物的紫外吸收主要由配体的性质及配合

表2 配合物及其配体的紫外光谱数据

Table 2 Data of UV spectra of complexes and ligands

Complexes	λ_{max} (nm)	The first ligands	λ_{max} (nm)	The second ligands	λ_{max} (nm)
$\text{Tb}(\text{BA})(\text{BDA})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	286	BAH	273	BDAH	258
$\text{Tb}(\text{PMBA})(\text{BDA})\cdot\text{H}_2\text{O}$	296	PMBAH	268	BDAH	258
$\text{Tb}_2(\text{MCBA})_3(\text{BDA})_{0.5}\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	288	MCBAH	292	BDAH	258
$\text{Tb}_2(\text{PCBA})_3(\text{BDA})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	286	PCBAH	235	BDAH	258
$\text{Tb}(\text{PHBA})(\text{BDA})\cdot\text{H}_2\text{O}$	290	PHBAH	289	BDAH	258
$\text{Tb}_2(\text{MBA})_2(\text{BDA})\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	290	MBAH	271	BDAH	258

位后形成耦合结构, 配体上的电子云重新排布, 共轭程度增强, 有利于能量的吸收和向中心离子的转移, 从而进一步提高目标配合物中心离子的发光强度。

3.4 热分析

目标配合物的 DSC 和 TG 数据如表3所示。由表3数据可知, 目标配合物的热稳定性能基本相似。现以 $\text{Tb}(\text{BA})(\text{BDA})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为例进行讨论。其 DSC 和 TG 曲线分别如图3所示。

图2 $\text{Tb}(\text{PHBA})(\text{BDA})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (a)及其配体对羟基苯甲酸(b)和丁二酸(c)的紫外吸收光谱

Fig. 2 UV absorption spectra of $\text{Tb}(\text{PHBA})(\text{BDA})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (a), PHBAH(b) and BDAH(c)

物的结构决定。从表2的数据及图2可以看出, 自由配体对羟基苯甲酸与丁二酸在 289 nm 和 258 nm 处出现紫外最大吸收峰, 当配体与钷离子形成配合物后, 紫外特征吸收峰均发生红移并叠加形成了一个宽带吸收峰, 表明目标配合物的吸收峰并非两个自由配体吸收峰的简单叠加, 而是自由配体对羟基苯甲酸与丁二酸与 Tb^{3+} 离子配

图3 $\text{Tb}(\text{BA})(\text{BDA})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC(a)和 TG(b)曲线
Fig. 3 DSC(a) and TG(b) curves of $\text{Tb}(\text{BA})(\text{BDA})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表 3 目标配合物的 DSC 和 TG 数据

Table 3 DSC and TG data of complexes

°C

Complexes	T_a	T_d	T_m
Tb(BA)(BDA)·2H ₂ O	118, 646, 870	26 ~ 1156	299 ~ 549
Tb(PMBA)(BDA)·H ₂ O	350, 633	54 ~ 1023	324 ~ 556
Tb ₂ (MCBA) ₃ (BDA) _{0.5} Cl ₂ ·H ₂ O	355, 640	36 ~ 1013	330 ~ 549
Tb ₂ (PCBA) ₃ (BDA)Cl·H ₂ O	184, 1012	24 ~ 1025	326 ~ 496
Tb(PHBA)(BDA)·H ₂ O	366, 964, 1120	30 ~ 1186	309 ~ 469
Tb ₂ (MBA) ₂ (BDA)Cl ₂ ·2H ₂ O	357, 641, 1034	26 ~ 1124	239 ~ 475

T_a : heat absorption peak; T_d : range of decomposition temperature; T_m : main range of decomposition temperature

图 3 显示 Tb(BA)(BDA)·2H₂O 的 TG 曲线上存在三段失重区: 在 93 ~ 133 °C 温区出现失重, DSC 曲线在 118 °C 附近存在一个吸热峰, 表明配合物中的结晶水已经脱去, 由于失重不明显说明配合物所含的结晶水不多, 这与配合物的分子结构相对应; 在 299 ~ 527 °C 温区出现明显失重, 失重率为 27.20% (理论值 27.33%), 对应 DSC 曲线在 646 °C 处存在弱吸热峰, 表明此温度范围内配合物脱去第二配体丁二酸; 在 527 ~ 1 066 °C 温区出现连续失重, 失重率 26.49% (理论值 28.07%), 对应 DSC 曲线在 870 °C 处出现较强吸热峰, 表明

此温度范围内配合物脱去第一配体苯甲酸。综上所述进一步确认了配合物的结构。

分析表 3 数据及依据分解温度越高则热稳定性越强的原则, 可以推断六种目标物的热稳定性强弱顺序为: Tb₂(MCBA)₃(BDA)_{0.5}Cl₂·H₂O > Tb₂(PCBA)₃(BDA)Cl·H₂O > Tb(PMBA)(BDA)·H₂O > Tb(PHBA)(BDA)·H₂O > Tb(BA)(BDA)·2H₂O > Tb₂(MBA)₂(BDA)Cl₂·2H₂O。

3.5 发射光谱分析

目标配合物的固体荧光光谱数据及发射峰归属见表 4。

表 4 目标配合物的荧光光谱数据

Table 4 Fluorescent spectra data of complexes

Complexes	λ_{ex}/nm	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$		$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$		$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	
		$I/a. u.$	λ_{em}/nm	$I/a. u.$	λ_{em}/nm	$I/a. u.$	λ_{em}/nm
Tb(BA)(BDA)·2H ₂ O	310	489(489)	1 112(178)	543(544)	2 492(305)	583(582)	224(52)
Tb(PMBA)(BDA)·H ₂ O	310	480(489)	1 460(542)	543(543)	4 246(1455)	582(583)	320(104)
Tb ₂ (MCBA) ₃ (BDA) _{0.5} Cl ₂ ·H ₂ O	310	489(488)	1 819(1178)	542(543)	5 049(3953)	582(585)	353(278)
Tb ₂ (PCBA) ₃ (BDA)Cl·H ₂ O	310	488(489)	2 047(310)	543(544)	5 540(471)	583(583)	468(159)
Tb(PHBA)(BDA)·H ₂ O	310	489(490)	1 027(279)	543(543)	2 476(564)	582(585)	238(101)
Tb ₂ (MBA) ₂ (BDA)Cl ₂ ·2H ₂ O	310	490(489)	1 655(199)	544(544)	4 864(328)	583(585)	377(161)

Note: The relative luminescence intensity of the binary complexes is in the parentheses

由表 4 可看出, 所有目标配合物的发光光谱均相似, 发出了铽离子的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 特征光。现仅以 Tb₂(PCBA)₃(BDA)Cl·H₂O(a) 及其对应的二元配合物(b) 为例进行分析, 其激发光谱和发射光谱分别如图 4, 5 所示。首先, 以 543 nm 的发射波测定其激发光谱(图 4), 再以最佳的激发波长(310 nm) 激发, 测得其发射光谱(图 5)。图 4 中 a、b 曲线在 271 nm 附

近均出现了半频峰(a 曲线的半频峰与激发光谱峰重叠), 此干扰峰与配合物的荧光光谱性质无关。

由图 5 可以看出, 在 310 nm 紫外光激发下, Tb₂(PCBA)₃(BDA)Cl·H₂O 及其对应的二元配合物均在 583, 543, 488 nm 左右出现三组强度不同的发射峰, 分属于 Tb³⁺ 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁, 且波长均为 543 nm 左右的特征

图4 配合物的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectra of complexes. (a) $Tb_2(PCBA)_3-(BDA)Cl \cdot H_2O$; (b) the binary complex

图5 配合物的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of complexes. (a) $Tb_2(PCBA)_3-(BDA)Cl \cdot H_2O$; (b) the binary complex

光最强最尖锐, 单色性较好, 发光表现为绿光, 但目标配合物的发光强度明显高于其对应二元配合物。

由表4中数据可知:

(1) 所有目标配合物特征发射峰的位置与其对应二元配合物相比基本没有改变, 但是其发射强度却明显提高。这可能是因为第二配体丁二酸加入后, 中心铽离子与第一配体(苯甲酸、间氯苯甲酸、对甲基苯甲酸、对氯苯甲酸、对羟基苯甲酸和大茴香酸)及丁二酸形成耦合结构, 使电子重新排布, 提高了配体与中心离子的能级匹配程度, 有利于能量的吸收和向中心离子的转移, 增强了目标配合物的发光强度。

(2) 在第二配体丁二酸的作用下, 目标配合物中各第一配体向中心铽离子传递能量的能力为: 对氯苯甲酸 > 间氯苯甲酸 > 大茴香酸 > 对甲

基苯甲酸 > 苯甲酸 > 对羟基苯甲酸。

实验结果表明: 第一配体取代基的种类($-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OH$ 和 $-Cl$)及位置(对位、间位)不同, 影响芳环上电子分布, 进而影响配合物的荧光强度。

① 配合物 $Tb(PHBA)(BDA) \cdot H_2O$ 的发光强度较 $Tb(BA)(BDA) \cdot 2H_2O$ 有所减小, 是由于其配体对羟基苯甲酸对位的 O-H 振动, 使配体吸收的能量部分以热量形式损耗, 产生非辐射失活, 配合物发光发生猝灭。

② $-Cl$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 取代苯甲酸形成的配合物与配合物 $Tb(BA)(BDA) \cdot 2H_2O$ 比较发光强度增强。这是因为苯环上引入的具有较高电负性的氯原子和供电子基团($-OCH_3$ 、 $-CH_3$)改变了整个配体分子的电子云分布, 使分子的共扼体系程度增加, π 电子的流动性增强, 配体与金属离子的配位能力增加, 进而使配合物发光强度增强。

③ 当对位引入供电子基团时, 由于 $-OCH_3$ 的供电子能力较 $-CH_3$ 强, 使所形成的配合物的发光强度: $Tb_2(MBA)_2(BDA)Cl_2 \cdot 2H_2O > Tb(PMBA)(BDA) \cdot H_2O$, 这与实验结果相一致。

④ 不同位置(对位、间位)的氯取代, 对位比间位具有更好的分子对称性、更大的刚性结构^[22], 对应的配合物的发光强度也较强。

可见该系列铽类三元配合物中各配体的作用并不是独立的, 而是存在一定的相互作用, 这种作用通过影响配合物中能量传递进一步影响配合物的发光强度及性能。

4 结 论

合成了6种铽-芳香化合物-丁二酸荧光配合物, 用元素分析、EDTA 配位滴定分析、热分析及发光等分析手段, 对其结构和光谱性质进行了研究。热分析结果表明配合物具有较好的热稳定性。荧光光谱表明配合物均有较好的发光特性, 且单色性较好, 主要发射峰是铽离子的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁, 表明所合成的新型稀土发光配合物有望成为绿色光致发光材料。

参 考 文 献:

[1] Zhuo Zhongcheng, Ruan Jianming, Zou Jianpeng, *et al.* Syntheses and fluorescence properties of terbium with benzoic

- acid and its derivatives [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(4):571-575 (in Chinese).
- [2] Li X, Zheng X, Jin L, *et al.* Crystal structure and luminescence of a europium coordination polymer $\{ [\text{Eu}(\text{m-MOBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] 1/2(4,4'\text{-bpy}) \}_\infty$ [J]. *J. Molecular Structure*, 2000, **519**(1-3):85-91.
- [3] Hu Bin, Chen Da, Su Qingde. Photoacoustic and luminescence spectra study on the effects of chlorine substituent on the energy transfer of Eu(III)-chlorobenzoic acid [J]. *Spectrochimica Acta*, Part A, 2007, **66**(2):273-277.
- [4] Yuan Jibing, Li Jiahang, Leung Louis, *et al.* Synthesis and photoluminescence of three Eu(III) ternary complexes with new secondary ligands with different structure [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2004, **22**(5):600-604 (in Chinese).
- [5] An B L, Gongm L, Cheah K W, *et al.* Synthesis and bright luminescence of lanthanide [Eu(III), Tb(III)] complexes sensitized with a novel organic ligand [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **385**(5-6):345-350.
- [6] Cui Haixia, Chen Jianmin, Zhou Huidi. Influence of La^{3+} , Gd^{3+} and Y^{3+} on fluorescence of Eu and Tb complexes with 1,6-bis[(2'-bengylaminofornyl) phenoryl]hexane [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(5):776-780 (in Chinese).
- [7] 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).
- [8] Zhang Mei, Zhao Yongliang, Zhao Yanfang, *et al.* Studies on fluorescence property of Eu^{3+} dinuclear complexes with 2-thiopheneacetic acid and o-phenanthroline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):827-832 (in Chinese).
- [9] Zhao Na, Wang Shuping, Ma Ruixia, *et al.* Synthesis, crystal structure and properties of two ternary rare earth complexes with aromatic acid and 1,10-phenanthroline [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2008, **463**(1-2):338-342.
- [10] Wang Shaoting, Yang Yongli, Zhu Huiju, *et al.* Synthesis and spectral characterization of rare-earth-ortho-amino phenylbenzoate-2,2'-bipyridine complexes [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2006, **26**(5):933-955 (in Chinese).
- [11] Guo Dongcai, Shu Wangen, Zhou Yue, *et al.* Synthesis and luminescence properties of reactive ternary terbium complexes [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2004, **22**(2):196-200 (in Chinese).
- [12] Guo Dongcai, Zhang Wei, Shu Wangen, *et al.* Synthesis and luminescent properties of ternary complexes of terbium with aromatic carboxylic acid and acrylamide [J]. *Chin. Rare Earths* (稀土), 2006, **27**(2):23-25, 28-29 (in Chinese).
- [13] Tao Dongliang, Zhang Ting, Xu Yizhuang, *et al.* Study of energy transfer in luminescent materials containing lanthanide elements [J]. *Chin. J. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2001, **19**(6):543-547 (in Chinese).
- [14] Laura C D, Jorge P, Oscar F, *et al.* Two- and three-dimensional networks of gadolinium(III) with dicarboxylate ligands: synthesis, crystal structure and magnetic properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2006, **45**(26):10585-10594.
- [15] Subal C M, Ennio Z, Joan R, *et al.* Carboxylato-bridged 3D polymeric networks of Gd(III): Synthesis, crystal structure, magnetic property and thermal behavior [J]. *Polyhedron*, 2006, **25**(8):1779-1786.
- [16] Zheng Xiangjun, Jin Linpei, Wang Zheming, *et al.* Structure and photophysical properties of europium complexes of succinamic acid and 1,10-phenanthroline [J]. *Polyhedron*, 2003, **22**(2):323-330.
- [17] Cui Guanghua, Li Jianrong, Zhang Ruohua, *et al.* Hydrothermal synthesis, crystal structures and luminescent properties of two new Ln(III)-succinate (Ln = Eu, Tb) complexes exhibiting three dimensional networks [J]. *J. Molecular Structure*, 2005, **740**(1-3):187-191.
- [18] Si Hang. *Organic Chemical Materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999, 101-105 (in Chinese).
- [19] Li Xiaojun, Hu Keliang, Huang Yunlan, *et al.* IR spectra of dicarboxylate of alkali-earth metal [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱与光谱分析), 2002, **22**(3):392-395 (in Chinese).
- [20] Nakanshi K J, Solomon P H. *100 Cases of Infrared Spectroscopic Analysis* [M]. Beijing: Science Press, 1984, 18 (in Chinese).
- [21] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1986, 237 (in Chinese).
- [22] Lu Guowei, Li Yong, LiWeihua, *et al.* The luminescence character of Eu complexes with derivatives of benzoic acid and different second ligands [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2003, **23**(2):307-310 (in Chinese).

Synthesis and Optical Properties of Complexes of Terbium with Aromatic Compounds and Succinic Acid

TAN Hui, WANG Li-ying, ZHOU Yue, GOU Li-ning, WU Pan-liang, GUO Dong-cai

(*School of Chemistry and Chemical engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*)

Abstract: Six new ternary complexes of terbium were synthesized with benzoic acid or its derivatives as the first ligand and succinic acid as the second ligand under the condition of non-aqueous solution. The structure and composition of the title complexes were characterized by means of elemental analysis, EDTA titrimetric method, UV spectra and IR spectra. The fluorescence properties and thermal stability of the title complexes were also studied. The results show that the induction of succinic acid can greatly increase the ability of the first ligand transferring light energy to the central terbium ion. The sequence of energy transmission is as follows: p-chlorobenzoic acid > m-chlorobenzoic acid > anisic acid > p-toluic acid > benzoic acid > p-hydroxybenzoic acid. The title complexes have much higher luminescence intensity than their corresponding binary complexes.

Key words: terbium; complex; photoluminescence