

文章编号: 1000-7032(2010)05-0661-06

# 对氯苯甲酸-2, 4, 6-三吡啶基三嗪稀土配合物的合成、表征及发光性能

周永生<sup>1</sup>, 赵永亮<sup>1, 2\*</sup>, 胥佳颖<sup>1</sup>, 杜 燕<sup>1</sup>, 李欢欢<sup>1</sup>, 魏晓燕<sup>1</sup>, 马瑞军<sup>1</sup>

(1 内蒙古大学 化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2 北京大学 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

**摘要:** 以对氯苯甲酸为第一配体, 2, 4, 6-三吡啶基三嗪 (TPTZ) 为第二配体, 分别以铈、铽和镝为中心, 合成了 10 种稀土配合物, 并进行了元素分析、稀土络合滴定、等离子光谱、紫外光谱、红外光谱和发光光谱测定。配合物的组成为:  $RE(p\text{-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $RE_{0.5}Ln_{0.5}(p\text{-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $RE = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ;  $Ln = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ;  $p\text{-CBA}$  = 对氯苯甲酸根;  $\text{TPTZ}$  = 2, 4, 6-三吡啶基三嗪), 均为非电解质; 对氯苯甲酸的羧基氧原子与稀土离子配位, 2, 4, 6-三吡啶基三嗪以主配位点上的 3 个氮原子与稀土离子配位; 铈配合物的发光强度大于铽配合物的, 镝配合物发光最弱; 在上述 3 种发光稀土配合物中分别掺入发光惰性稀土离子镧、钪及钇后, 发光强度有不同改变, 掺入镧可明显增强铈、铽的发光强度, 钪可敏化铈、铽和镝的发光, 而钇的敏化作用较弱。表明: 掺杂配合物并不完全是两种简单配合物的机械混合, 而是有混配配合物生成。

**关键词:** 对氯苯甲酸; 2, 4, 6-三吡啶基三嗪; 稀土配合物; 掺杂

中图分类号: O482.3

PACS 78.55.Kz

PACC: 3250F; 7855K

文献标识码: A

## 1 引 言

稀土配合物作为一类重要的发光材料, 它的发光及其应用研究对于设计新型材料及开拓新的应用领域有着重要的意义<sup>[1-5]</sup>。2, 4, 6-三吡啶基三嗪作为三齿和二齿配体已引起人们很大兴趣, 因为它有合适的空间以便设计形成高分子配合物<sup>[6-9]</sup>。这个特殊的配体有三个配位点, 根据提供 N 原子的数目分为主、中、次三个配位点<sup>[10]</sup>。很多研究表明: 在发光稀土配合物中, 加入某些非发光稀土离子, 形成异核配合物或掺杂配合物, 会使整个体系的发光强度改变, 并且可以降低成本<sup>[11]</sup>。为了进一步研究发光性能好, 成本低的稀土配合物, 本文选用对氯苯甲酸为第一配体, 2, 4, 6-三吡啶基三嗪为协同配体, 以铈、铽和镝为中心离子合成了 10 种固态配合物, 对其组成和发光性能进行了研究。

## 2 实 验

### 2.1 试剂与仪器

氧化铈、氧化铽、氧化镝、氧化镧、氧化钪和氧

化钇的纯度为 99.99%, 对氯苯甲酸纯度大于 99%, 盐酸、氨水及其它试剂均为分析纯。其中, 2, 4, 6-三吡啶基三嗪 (TPTZ) 结构如图 1 所示。

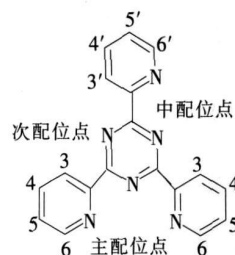


图 1 2, 4, 6-三吡啶基三嗪 (TPTZ) 结构式

Fig 1 Schematic molecules structure of 2, 4, 6-tris(2-pyridyl)-s-triazine

C、H、N 含量用 PE-2400 型元素分析仪测定; 稀土含量以 EDTA 络合滴定法测定; 掺杂稀土配合物中各稀土分量由 Varian 725-1 S 型等离子光谱测定; 摩尔电导用 DDS-11A 型电导仪, DJS-1 型铂黑电极在室温下测定, 以 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 配合物的浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L。

收稿日期: 2009-08-06 修订日期: 2009-10-16

基金项目: 国家自然科学基金 (20461002); 内蒙古自然科学基金 (200711020203) 资助项目

作者简介: 周永生 (1981-), 男, 内蒙古人, 主要从事稀土发光材料的研究。

\*: 通讯联系人; E-mail: hxzhay@163.com

红外光谱用 NicoletNexus 670 FT-IR 型红外光谱仪测定, KBr压片, 记录范围  $4\ 000\sim\ 400\ \text{cm}^{-1}$ ; 紫外吸收光谱用 TU-1901 型双光束紫外分光光度计测定, 以 DMF 为溶剂, 配合物溶液浓度均为  $1.0\times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ ; 激发和发射光谱用 Shimadzu RF-5301PC 型荧光分光光度计在室温下测得, 狭缝带通为  $5\ \text{nm}$ 。

## 2.2 稀土氯化物的制备

稀土氯化物由稀土氧化物与稀盐酸反应并蒸发至表面出现结晶膜, 然后缓慢挥发制得。分别将稀土氯化物用无水乙醇溶解, 转移至  $100\ \text{mL}$  容量瓶, 加无水乙醇稀释至刻度, 得到  $0.1\ \text{mol/L}$   $\text{RECl}_3$  的乙醇溶液备用。

## 2.3 对氯苯甲酸-2,4,6-三吡啶基三嗪铕、铽和镝配合物的合成

对氯苯甲酸-2,4,6-三吡啶基三嗪铕配合物的合成: 取  $1\ \text{mmol}$  2,4,6-三吡啶基三嗪、 $3\ \text{mmol}$  对氯苯甲酸于  $50\ \text{mL}$  反应瓶, 加入  $10\ \text{mL}$  无水乙醇, 搅拌, 溶解, 再加入  $1\ \text{mmol}$   $\text{EuCl}_3$  的乙醇溶液, 在  $60\ ^\circ\text{C}$  条件下, 用氨水调节 pH 值  $6.0\sim 6.7$ , 搅拌回流  $3\ \text{h}$ , 静置  $12\ \text{h}$  以上, 抽滤反应物, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得粉末状铕配合物。

对氯苯甲酸-2,4,6-三吡啶基三嗪铽和镝配合物的合成与铕配合物的合成相似。

## 2.4 对氯苯甲酸-2,4,6-三吡啶基三嗪掺杂稀土配合物的合成

$\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的合成: 取  $1\ \text{mmol}$  2,4,6-三吡啶基三嗪、 $3\ \text{mmol}$  对氯苯甲酸于  $50\ \text{mL}$  反应瓶, 加入  $10\ \text{mL}$  无水乙醇, 搅拌,

溶解; 然后将  $0.5\ \text{mmol}$   $\text{EuCl}_3$  乙醇溶液和  $0.5\ \text{mmol}$   $\text{LaCl}_3$  的乙醇溶液混合均匀, 加入反应瓶。在  $60\ ^\circ\text{C}$  条件下, 用氨水调节 pH 在  $6.0\sim 6.7$ , 搅拌回流  $3\ \text{h}$ , 静置  $12\ \text{h}$  以上, 抽滤, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得粉末状固体。

其它铕、铽和镝掺杂配合物的合成方法同上。

## 3 结果与讨论

### 3.1 配合物的组成分析

C、H、N 元素分析、稀土总量络合滴定及摩尔电导值见表 1。对配合物  $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  的含量进行了测定, 分别为  $8.13\%$ 、 $7.03\%$ , 与由表 1 中的组成式计算出的理论含量  $7.91\%$ 、 $7.23\%$  基本符合。结果表明, 对氯苯甲酸-2,4,6-三吡啶基三嗪稀土配合物的组成为:  $\text{Eu}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Dy}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 掺杂稀土配合物组成分别为:  $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。从表 1 数据还可以看出, 稀土配合物在 DMF 中自由离子很少, 由此表明实验所得配合物均为非电解质<sup>[12]</sup>。本文合成的配合物颜色较浅, 接近白色。所得配合物在空气中稳定, 难溶于水、乙醇、丙酮等溶剂, 可溶于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲亚砜 (DMSO) 等。

表 1 对氯苯甲酸-2,4,6-三吡啶基三嗪-稀土配合物的元素分析数据 (%) 和摩尔电导率 ( $\text{S}\cdot\ \text{cm}^2\cdot\ \text{mol}^{-1}$ )

Table 1 Data of elementary analysis (%) and molar conductive ( $\text{S}\cdot\ \text{cm}^2\cdot\ \text{mol}^{-1}$ ) of the complexes

配合物	C(%)	H(%)	N(%)	RE(%)	$\lambda_m$
$\text{Eu}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.24(48.26)	3.09(2.90)	8.38(8.69)	15.32(15.72)	15.1
$\text{Tb}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	46.44(47.02)	3.08(3.02)	8.26(8.47)	16.05(16.02)	12.5
$\text{Dy}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47.99(47.74)	3.28(2.86)	8.74(8.59)	17.03(16.62)	13.5
$\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.61(48.58)	3.10(2.92)	8.36(8.75)	14.73(15.10)	14.5
$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.07(48.12)	3.08(2.89)	8.34(8.66)	15.83(15.95)	15.1
$\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50.19(49.88)	2.76(2.99)	8.69(8.98)	13.21(12.87)	16.0
$\text{Tb}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.19(48.41)	3.32(2.90)	8.81(8.71)	15.16(15.45)	13.0
$\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47.71(47.95)	3.31(2.88)	8.68(8.63)	15.93(16.25)	14.5
$\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49.47(49.70)	3.38(2.98)	8.39(8.94)	13.03(13.20)	15.5
$\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47.87(47.87)	3.00(2.87)	8.95(8.62)	16.29(16.40)	14.6

注: 括号内为理论值

### 3.2 配合物的红外光谱

在  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  范围内测试了配体对氯苯甲酸和 2,4,6-三吡啶基三嗪及配合物的红外光谱。图 2 给出了配体及部分配合物的红外光谱图。

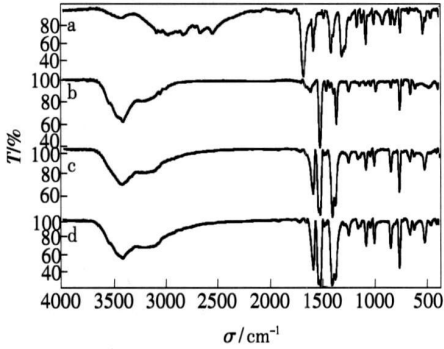


图 2 对氯苯甲酸 (a) TPTZ (b) 及  $\text{Eu}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (c) 和  $\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (d) 的红外光谱

Fig 2 IR spectra of p-CBA (a), TPTZ (b), complexes of Eu (c) and Tb/Y (d).

由图 2 可见, 对氯苯甲酸和 TPTZ 的某些特征峰在配合物中发生了不同程度的变化。与对氯苯甲酸钠相比, 稀土配合物中羧基的反对称伸缩振动频率  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  在  $1528 \sim 1525 \text{ cm}^{-1}$  之间, 向低波数方向分别位移了  $15 \sim 18 \text{ cm}^{-1}$ , 对称伸缩振动频率  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  在  $1414 \sim 1408 \text{ cm}^{-1}$ , 向低波数方向分别位移了  $3 \sim 9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu$  为  $114 \sim 120 \text{ cm}^{-1}$ , 由此推知对氯苯甲酸的羧基氧原子与稀土离子发生了配位<sup>[13]</sup>。配体 2,4,6-三吡啶基三嗪中心环的呼吸振动吸收峰  $1369 \text{ cm}^{-1}$ , 在形成配合物后向高波数方向位移了  $13 \sim 16 \text{ cm}^{-1}$ , 表明稀土与配体中心环上的氮配位; 吡啶环特征吸收带 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C=C}}$ )  $1576 \text{ cm}^{-1}$  在形成配合物后向低波数方向位移了  $33 \sim 35 \text{ cm}^{-1}$ , 特征吸收带  $1434 \text{ cm}^{-1}$  分别向高波数方向位移了  $21 \sim 25 \text{ cm}^{-1}$ , 吡啶环的弯曲振动吸收峰  $994 \text{ cm}^{-1}$ , 在形成配合物后向高波数方向位移了  $14 \sim 15 \text{ cm}^{-1}$ , 表明吡啶环上的氮原子也参与了配位。综合以上分析表明, 在稀土配合物中, 配体 2,4,6-三吡啶基三嗪 (TPTZ) 作为三齿配体 (主配位点) 与稀土离子配位, 即中心环上提供一个 N 原子, 两个吡啶环分别提供一个 N 原子<sup>[14]</sup>。

### 3.3 紫外吸收光谱

以 DMF 作溶剂和空白, 在狭缝带通  $2 \text{ nm}$  条

件下,  $200 \sim 400 \text{ nm}$  范围内测定了配体对氯苯甲酸、2,4,6-三吡啶基三嗪及部分稀土配合物的紫外吸收光谱, 见图 3。

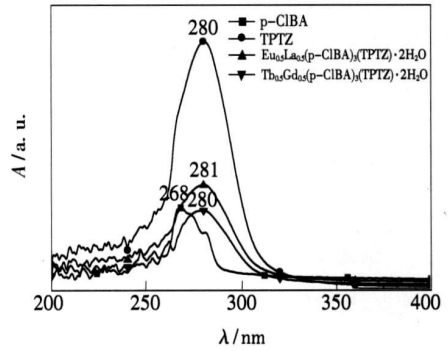


图 3 配体及铈掺镧和铽掺钆配合物的紫外光谱

Fig 3 UV spectra of ligands and complexes Eu/La and Tb/Gd

配体对氯苯甲酸最大吸收峰为弱的宽带峰, 位于  $268 \text{ nm}$ , 2,4,6-三吡啶基三嗪的紫外最大吸收峰为较强峰, 位于  $280 \text{ nm}$ 。在对氯苯甲酸与 2,4,6-三吡啶基三嗪稀土配合物中, 对氯苯甲酸弱吸收峰被掩盖, 看到的是 2,4,6-三吡啶基三嗪的紫外吸收峰。紫外吸收峰峰形变化不大, 最大吸收峰向长波移动  $1 \text{ nm}$ 。配位后峰位稍有红移, 表明更加广泛的  $\pi-\pi^*$  共轭体系形成<sup>[15]</sup>。

### 3.4 发光光谱

在室温下, 以  $616 \text{ nm}$  为监测波长, 在入射光和发射光狭缝带通均为  $5 \text{ nm}$  的条件下, 用岛津 RF-5301PC 型荧光分光光度仪测定了铈及铈掺镧、钆及钆掺铈对氯苯甲酸-2,4,6-三吡啶基三嗪配合物的激发光谱和发射光谱; 以铽及铽掺镧最佳发射波长为监测波长, 相同条件下, 测定了铽、镧及其掺杂稀土配合物的激发光谱和发射光谱, 各配合物的发射光谱见图 4~6。各谱峰的指认是依据 camall 等<sup>[16]</sup> 所给出的自由离子能级数据得出的。

在单核配合物中,  $\text{Eu}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  配合物的发光最好, 其特征发射强度最高,  $\text{Tb}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  配合物次之,  $\text{Dy}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  配合物最低。从图 3 可以看出, 铈配合物有两个较强发射峰。其中,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  属于磁偶极跃迁, 出现在  $592 \text{ nm}$  附近;  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  属于电偶极跃迁, 出现在  $616 \text{ nm}$  左右。位于  $616 \text{ nm}$  附近的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁为最强峰, 发射强度为  $280.4$ 。已经测得 2,4,6-三吡啶基三嗪的

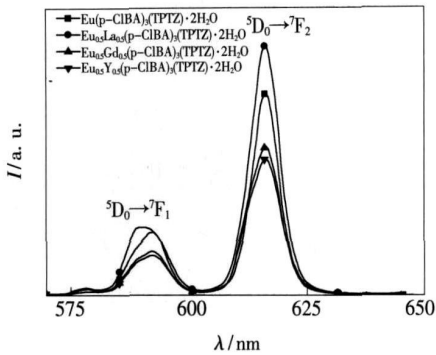


图 4 对氯苯甲酸-TPTZ 铕配合物的发射光谱图

Fig. 4 Emission spectra of europium complexes

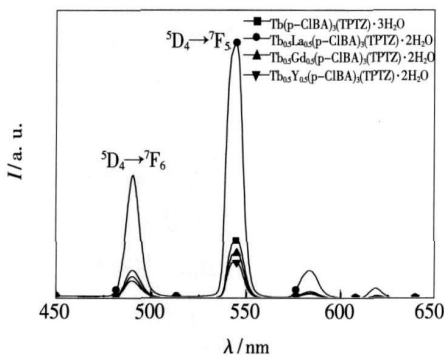


图 5 对氯苯甲酸-TPTZ 铽配合物的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of terbium complexes

三重态能级为  $21\,277\text{ cm}^{-1}$  (另发), 而  $\text{Eu}^{3+}$  离子的激发态能级为  $17\,277\text{ cm}^{-1}$ , 即满足配体三重态能级需高于稀土离子的发射能级且在  $2\,000\sim 5\,000\text{ cm}^{-1}$  范围内传能效率较好的理论, 也很好的说明了  $\text{Eu}^{3+}$  离子能够发出较强的特征发光的原因。本文所有铕配合物的电偶极跃迁的强度大于磁偶极跃迁, 比值约为  $2.80\sim 3.67$ , 表明配合物中  $\text{Eu}^{3+}$  位置的对称性较低<sup>[17]</sup>, 不存在反演中心, 即  $\text{Eu}^{3+}$  离子不处在晶格的对称中心位置, 宇称禁律在一定程度上被解除。

从铕掺镧、钆及钇对氯苯甲酸-2,4,6-三吡啶基三嗪配合物的发射光谱中可以看出: 铕在对氯苯甲酸 2,4,6-三吡啶基三嗪 (TPTZ) 掺杂体系中产生了  $\text{Eu}^{3+}$  特征发射光谱, 表明掺杂离子镧、钆及钇的加入并不影响  $\text{Eu}^{3+}$  特征发射波长的位置, 而发射峰的发射强度发生了较明显的变化。铕掺镧配合物发光强度大于铕配合物, 掺钆配合物发光强度略小于铕配合物, 掺钇配合物发光强度最小, 但也大于铕配合物发光的  $1/2$  (在铕掺杂配合

物中, 发光铕离子浓度为不掺杂配合物的  $1/2$ )。铽掺杂配合物的发光与铕掺杂配合物相似; 镱掺钆配合物发光强度大于铕配合物。实验结果表明: 发光惰性稀土镧、钆和钇都可以敏化铕、铽和镱的发光, 由此推测, 掺杂配合物中发光惰性稀土配合物和铕、铽及镱配合物不完全是简单的机械混合, 而是存在一定量的通过羧基氧或者 TPTZ 的氮原子桥连形成了混配配合物。

不发光的惰性稀土离子  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  对发光稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  产生了发光敏化作用, 即共发光效应。这是由于  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  为  $4f^0$  或  $4f^7$  电子构型,  $4f$  电子层处于全空或半满, 其激发态能级较高, 配体对氯苯甲酸、2,4,6-三吡啶基三嗪的三重态能量难以传递给这些离子, 而是通过分子内能量传递将吸收能传给  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  离子, 发光稀土离子吸收光增多, 从而使  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  发出较强的特征光。

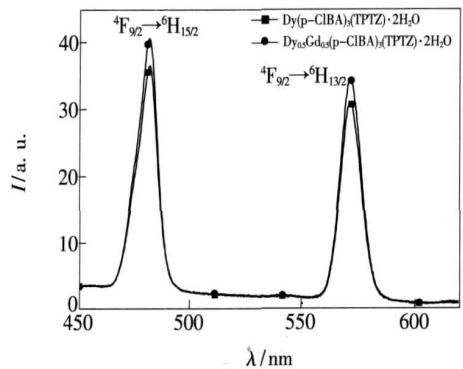


图 6 对氯苯甲酸-TPTZ 镱配合物的发射光谱图

Fig. 6 Emission spectra of dysprosium complexes

## 4 结 论

分别以对氯苯甲酸为第一配体, 以 2,4,6-三吡啶基三嗪 (TPTZ) 为第二配体, 合成了 3 种铕、铽和镱配合物及 7 种掺镧、钆和钇配合物。其组成为  $\text{RE}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{RE}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 对氯苯甲酸的氧原子与稀土离子配位, TPTZ 作为三齿配体与稀土离子配位; 对氯苯甲酸-TPTZ 铕配合物发光最强, 铽配合物次之, 镱配合物最弱; 掺镧、钆和钇的配合物中, 掺杂离子均可以敏化发光稀土配合物的发光, 但敏化作用不同。镧的敏化作用最强, 钆次之, 钇最小, 这可能与掺杂配合物的结构有关。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Li Wenlian Luminescence and their applications on lanthanide organic complexes [ J ]. *Journal of Optoelectronics • Laser* (光电子 • 激光), 1998, **8**(1): 1-7 ( in Chinese).
- [ 2 ] Wang Yanli, Chen Liqing, Xu Huixia, *et al.* Synthesis and spectroscopic properties of 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine zinc acetate [ J ]. *Chin. J. Lum. in* (发光学报), 2008, **29**(1): 46-50 ( in Chinese).
- [ 3 ] Shi Xiaoyan, Li Wenxian, Qin Caifang, *et al.* Synthesis and characterization of quaternary complexes of light rare earth perchlorate with diphenyl sulfoxide, benzoic acid and studies on fluorescence of  $\text{Eu}^{3+}$  complex [ J ]. *Chin. J. Lum. in* (发光学报), 2008, **29**(5): 772-778 ( in English).
- [ 4 ] Zhang Mei, Zhao Yongliang, Zhao Yanfang, *et al.* Studies on fluorescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  dinuclear complexes with 2-thiopheneacetic acid and  $\sigma$ -phenanthroline [ J ]. *Chin. J. Lum. in* (发光学报), 2008, **29**(5): 827-832 ( in Chinese).
- [ 5 ] Wei Xiaoyan, Zhao Yongliang, Xue Zhen, *et al.* Synthesis, Characterization and fluorescence property of  $\text{Dy}^{3+}$  with halobenzoic acid and nitrogen-heterocyclic complexes [ J ]. *Chin. J. Lum. in* (发光学报), 2009, **30**(1): 108-112 ( in Chinese).
- [ 6 ] Chiayli S, Hegde V, Jahng Y, *et al.* An unsymmetrical binuclear ruthenium (II) complex of tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine and its identification by proton NMR spectroscopy [ J ]. *Inorg. Chem.*, 1991, **30**(13): 2821-2823.
- [ 7 ] Gupta N, Grover N, Neyhart G A, *et al.* Synthesis and properties of new DNA cleavage agents based on oxoruthenium (IV) [ J ]. *Inorg. Chem.*, 1993, **32**(3): 310-316.
- [ 8 ] Robert M Berger, Joel R Holcombe. An electrochemical and spectroelectrochemical investigation of bis(2,2'-bipyridine)(2,4,6-tris(2-pyridyl)triazine)ruthenium(II): a potential building block for supramolecular systems [ J ]. *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **232**(1-2): 217-221.
- [ 9 ] Robert M Berger, Donald D Ellis II. Unusual electrochemical and spectroscopic behavior in a ligand-bridged binuclear complex of ruthenium (II): tetrakis(2,2'-bipyridine)-( $\mu$ -2,4,6-tris(2-pyridyl)triazine) dinuthenium(II) [ J ]. *Inorg. Chim. Acta*, 1996, **241**(2): 1-4.
- [ 10 ] Zhao Yanfang, Zhao Yongliang, Bai Feng, *et al.* Synthesis, crystal structure and luminescent property of complex  $[\text{Tb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}(\text{TPTZ})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [ J ]. *J. Fluoresc.*, 2009, **19**(1): 179-182.
- [ 11 ] Wang Peng, Wei Changping, Ren Xiaming. Influences of co-doping metal ions on luminescent properties of (Eu, Tb) rare earth complexes [ J ]. *Chin. J. Lum. in* (发光学报), 2009, **30**(1): 97-100 ( in Chinese).
- [ 12 ] Gear W J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds [ J ]. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**(1): 81-122.
- [ 13 ] Zhang Ganbing, Cheng Zhongli, Li Zhibing, *et al.* Fluorescence properties of several binary complexes of terbium with substituted benzoic acid [ J ]. *J. Hubei University (Natural Science Edition)* (湖北大学学报, 自然科学版), 1998, **20**(2): 161-164 ( in Chinese).
- [ 14 ] Channa R De Silva, Wang Jiafu, Michele D Carlucci, *et al.* Synthesis, structural characterization and luminescence studies of a novel europium (III) complex  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPTZ})]$  (DBM: dibenzoylmethanate, TPTZ: 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine) [ J ]. *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**(2): 630-634.
- [ 15 ] Li Y, Zhao Y L. Intra-molecular energy transfer and co-luminescence effect in rare earth ions (La, Y, Ga and Tb) doped with  $\text{Eu}^{3+}$   $\beta$ -diketone complexes [ J ]. *J. Fluoresc.*, 2009, **19**(4): 641-647.
- [ 16 ] Camall W T, Fields P R, Ramak S K. Electronic energy levels of the trivalent lanthanides quions  $\text{Eu}^{3+}$  [ J ]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10): 4450-4455.
- [ 17 ] Huang Chunhui. *Rare Earth Coordination Chemistry* [ M ]. Beijing: Science Press, 1997, 363-380.

# Synthesis Characterization and Fluorescence Properties of Rare Earth with p-Chloro-benzoic Acid and 2,4,6-Tris-(2-pyridyl)-s-triazine

ZHOU Yong-sheng<sup>1</sup>, ZHAO Yong-liang<sup>1,2</sup>, XU Jia-ying<sup>1</sup>, DU Yan<sup>1</sup>,

LI Huan-huan<sup>1</sup>, WEI Xiaoyan<sup>1</sup>, MA Ruirun<sup>1</sup>

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China;

2 State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** In this work, ten complexes of europium, terbium and dysprosium with p-chloro-benzoic acid and 2,4,6-tris-(2-pyridyl)-s-triazine (TPTZ) were synthesized and characterized by elemental analysis, rare earth coordination titration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP), the results showed that the complexes have the composition of  $\text{Eu}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Tb}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Dy}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The molar conductivity indicated that all the complexes are non-electrolytes. The ligands and the complexes were studied by the means of IR spectra, UV spectra, fluorescence excitation and emission spectra. The results showed that p-chloro-benzoic acid is bonded with rare earth ions through oxygen atoms in the carboxyl group, 2,4,6-tris-(2-pyridyl)-s-triazine through the three nitrogen atoms coordinate with the rare earth ions. The red shift in UV absorption spectra of the complexes is observed, substantiating that a more extensive  $\pi-\pi^*$  conjugating system is formed due to the coordinated reaction. The fluorescence emission intensity of  $\text{Eu}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is the strongest compare with other two rare earth complexes [ $\text{Tb}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Dy}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]. But the fluorescence emission intensity of  $\text{Tb}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-CBA})_3(\text{TPTZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is the strongest in the doped rare earth complexes. The doped rare earth ions ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$ ) can sensitize the luminescence of the complexes, it showed that a part of dinuclear complexes are formed.

**Key words** p-chloro-benzoic acid, 2,4,6-tris-(2-pyridyl)-s-triazine, rare earth complexes, doping

**CLC number** O482.31

**PACS** 78.55.Kz

**PACC** 3250F, 7855K

**Document code** A