

文章编号: 1000-7032(2013)01-0054-07

# 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

李慧珍<sup>1</sup>, 贾亚丽<sup>1</sup>, 乔雪玲<sup>2</sup>, 崔玉民<sup>2,3</sup>, 张 宏<sup>2</sup>,  
陶栋梁<sup>2,3\*</sup>, 张 坤<sup>2</sup>, 罗春华<sup>2</sup>, 董秋静<sup>2</sup>, 李慧泉<sup>2</sup>, 徐怡庄<sup>4</sup>

(1. 河南师范大学 化学化工学院, 河南 新乡 453007; 2. 阜阳师范学院 化学化工学院, 安徽 阜阳 236041;

3. 安徽省环境污染物降解与监测省级重点实验室, 安徽 阜阳 236041;

4. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871)

**摘要:** 以 4-氟苯甲酸(4-FBA)、4-氯苯甲酸(4-CIBA)为配体制备了具有良好热稳定性的稀土配合物 Tb(4-FBA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 Tb(4-CIBA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, 与前期工作中合成的 Tb(4-BrBA)<sub>3</sub> 的紫外及荧光光谱进行了分析比较。紫外-可见光吸收光谱表明, 相同浓度下, 3 种配合物的紫外吸收能力以 Tb(4-FBA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O、Tb(4-CIBA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O、Tb(4-BrBA)<sub>3</sub> 顺序依次增大。液体荧光光谱表明, Tb(4-CIBA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 的荧光发射强度最强。从配体的能级、配合物的紫外吸收能力及能量传递过程中的热振动损耗等方面对实验结果进行了讨论分析。热重分析表明, Tb(4-FBA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 Tb(4-CIBA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 在 450 °C 出现快速分解。将 2 种配合物放置于马弗炉中 350 °C 加热 1 h 后, 发现 Tb(4-FBA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 的荧光发射强度降低了 24%, Tb(4-CIBA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 荧光发射强度仅降低了 13% 左右, 表明 2 种配合物高温条件下分子结构保持稳定, 加热后 2 种配合物的红外光谱也表明 2 种配合物在高温条件下未发生分解。

**关键词:** 铽配合物; 4-卤苯甲酸; 荧光; 热稳定性

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133401.0054

## Study on Synthesis and Fluorescent Properties of High-temperature Resistant Terbium Complexes Using 4-halogenated (F, Cl) Benzoic Acids as Ligands

LI Hui-zhen<sup>1</sup>, JIA Ya-li<sup>1</sup>, QIAO Xue-ling<sup>2</sup>, CUI Yu-min<sup>2,3</sup>,  
ZHANG Hong<sup>2</sup>, TAO Dong-liang<sup>2,3\*</sup>, ZHANG Kun<sup>2</sup>, LUO Chun-hua<sup>2</sup>,  
DONG Qiu-jing<sup>2</sup>, LI Hui-quan<sup>2</sup>, XU Yi-zhuang<sup>4</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Industry, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

2. College of Chemistry and Chemical Industry, Fuyang Normal College, Fuyang 236041, China;

3. Anhui Provincial Key Laboratory for Degradation and Monitoring of Pollution of the Environment, Fuyang 236041, China;

4. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

\* Corresponding Author, E-mail: tdlpku@foxmail.com

**Abstract:** High-temperature resistant rare earth complexes Tb(4-FBA)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O and Tb(4-CIBA)<sub>3</sub>·

收稿日期: 2012-10-21; 修订日期: 2012-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(50973003); 河南省教育厅自然科学基础研究计划(2011B150015); 安徽省教育厅自然科学基金项目(KJ2012B135, KJ2012A217, KJ2012B136, KJ2011A210); 阜阳师范学院自然科学基金(2008LQ13, 2011HJJC02ZD, 2011HJJC01ZD, 2011HJJC04YB, 2010FSKJ01ZD); 国家重点实验室稀土材料化学及应用开放式基金(RE201101); 环境污染降解与监测省级实验室校级专项(2012HJJC05)资助项目

作者简介: 李慧珍(1976-), 女, 河南人, 博士, 主要从事稀土荧光材料的研究。

E-mail: lih409@gmail.com

$2\text{H}_2\text{O}$  were synthesized using 4-halogenated benzoic acids (4-fluorobenzoic acid and 4-chlorobenzoic acid) as ligands, respectively. They were characterized by the UV-spectra and fluorescent spectra and were compared with  $\text{Tb}(\text{4-BrBA})_3$ , which was synthesized by previous work. The UV spectra revealed that absorption intensities of the three kinds of terbium complexes  $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(\text{4-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Tb}(\text{4-BrBA})_3$  in turn increased with the same molar concentration. The fluorescent spectra showed that the fluorescent intensity of  $\text{Tb}(\text{4-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was the strongest. The relationship among energy level of the ligands, the ability of complexes absorbing UV energy and the non-radiative transitions was investigated for the experimental results. The thermal analysis indicated that  $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Tb}(\text{4-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  started to lose weight around  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , suggesting the decomposition of crystal water and adsorbed water of the complexes, and the further mass loss around  $450\text{ }^\circ\text{C}$  belonged to the rapid decomposition of the complexes. When the two kinds of complexes placed in a muffle furnace were heated at  $350\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 hour, it was discovered that the strongest fluorescence intensity of the  $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  reduced by 24% and  $\text{Tb}(\text{4-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  reduced by 13%. The IR spectra of the two kinds of complexes after heated showed that they did not decompose at high temperature.

**Key words:** terbium complexes; 4-halogen benzoic acid; fluorescent; thermal stability

## 1 引言

以有机芳香羧酸为配体的稀土类配合物是优良的光层材料<sup>[1-6]</sup>。此类稀土配合物具有发光强度大和谱带窄的特点,在发光材料、电致发光器件、全色平板显示领域的应用受到广泛关注<sup>[7-12]</sup>。稀土有机小分子配合物应用于电致发光器件中存在稳定性差、器件使用寿命偏短等问题,达不到市场化的水平<sup>[13-14]</sup>,这些因素严重限制了稀土有机发光材料的广泛应用<sup>[15]</sup>。有机电致发光器件使用寿命较短主要是由于电流通过发光层将电能部分转变为光能时,部分电能因为存在电阻和转换效率低而转变为热能。这部分热能必然会对稀土配合物产生热分解作用,从而破坏稀土配合物分子的结构而使之失去发光能力。如果能够合成耐高温的稀土配合物并将其应用于电致发光器件,将在一定程度上会克服其作为发光层热稳定性差的缺点,从而改善器件的使用寿命。

本文合成了2种耐高温稀土配合物  $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Tb}(\text{4-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。同时,通过对前期工作的比较,发现相同浓度的  $\text{Tb}(\text{4-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的荧光发射强度强于  $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Tb}(\text{4-BrBA})_3$ 。热重-差热和红外光谱实验表明,配合物直到  $450\text{ }^\circ\text{C}$  都保持着很好的热稳定性,而且其荧光性能在高温条件下依

然能够保持较长时间不被猝灭。这为高温条件下的发光器件提供了一种新型荧光材料。

## 2 实验

### 2.1 试剂

将99.9%的  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  溶于稀盐酸和30%的双氧水中,缓慢蒸发析出白色结晶  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,抽滤出结晶并放置于干燥器中干燥备用。4-氟苯甲酸、4-氯苯甲酸、无水乙醇、三乙胺和N,N-二甲基甲酰胺均为分析纯试剂。

### 2.2 配合物的合成及化学组成

取3 mmol 配体(4-氟苯甲酸或4-氯苯甲酸)和1 mmol 的  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  共同溶于20 mL 的无水乙醇中,不断搅拌至完全溶解。取3 mmol 三乙胺滴加到上述溶液中,不断搅拌可看到有白色沉淀生成。抽滤出沉淀并用无水乙醇洗涤数次,于  $50\text{ }^\circ\text{C}$  烘干4~6 h,然后放置于干燥器中干燥备用。

配合物的组成通过元素分析及红外光谱进行表征,确认其组成为  $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Tb}(\text{4-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

### 2.3 图谱测定

红外光谱使用溴化钾压片于  $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$  在傅立叶变换红外光谱仪(WQF-IR 510)测定。测定元素含量使用的是元素分析仪(vario

EL)。测定紫外-可见光谱使用的是 Tu-1901 型紫外可见光谱仪,测定荧光光谱采用的是 FM4 NIR TCSPC 荧光光谱仪。测定紫外可见吸收光谱和荧光光谱时,配合物浓度为 0.2 mmol/L,以 DMF 为溶剂进行测定。使用 SDT Q600 热重分析仪进行了热重分析,在氮气环境下以 10 °C/min 的升温速率从室温到 700 °C 范围进行测试。

表 1 稀土配合物元素分析结果

Table 1 Elemental analysis of rare earth complexes

%

配合物	C			H		
	实测值	理论值	相对误差	实测值	理论值	相对误差
Tb(4-FBA) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	42.20	41.20	2.43%	2.73	2.63	3.80%
Tb(4-CIBA) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	39.19	38.12	2.81%	2.56	2.44	4.92%

### 3.2 配合物红外分析

使用溴化钾压片在傅立叶变换红外光谱仪(WQF-IR 510)上测定配体及配合物在 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>范围内的红外光谱。从红外图谱数据中能够清楚地看到配体及对应的配合物的区别。表 2 中数据显示,2 种配体均存在羧酸的特征吸收峰  $\nu_{C=O}$  (—COOH) 和  $\delta_{O-H}$  (—COOH),在形成配合物后 2 种振动吸收峰均消失,而出现了羧基的反

## 3 结果与讨论

### 3.1 元素分析

使用元素分析仪测定稀土配合物的 C、H 含量,2 种稀土配合物的测定值、理论计算值及相对误差如表 1 所示。理论值与实测值的相对误差均小于 6%,表明实测值和理论值吻合得很好。

对称与对称伸缩振动吸收峰  $\nu_{as}$  (—COO<sup>-</sup>) 和  $\nu_s$  (—COO<sup>-</sup>),证明稀土离子与 2 种配体均形成了配合物<sup>[16]</sup>。配体中  $\nu_{C-F}$  (684 cm<sup>-1</sup>) 和  $\nu_{C-Cl}$  (682 cm<sup>-1</sup>) 在形成配合物后分别移动到 692,689 cm<sup>-1</sup>。从图 1 中发现 2 种配合物均出现了 O—H 的宽吸收峰,由此证明 2 种配合物中均含有结晶水,此与元素分析结果一致。

表 2 配体及配合物红外图谱数据

Table 2 IR spectra data of ligands and complexes

cm<sup>-1</sup>

Complexes	—COOH		—COO <sup>-</sup>		—OH	C—F	C—Cl
	$\nu_{C=O}$	$\delta_{O-H}$	$\nu_{as}$	$\nu_s$	$\nu_{O-H}$	$\nu_{C-F}$	$\nu_{C-Cl}$
4-FBA	1 684	924			684		
Tb(4-FBA) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O			1 554	1 435	3 448	692	
4-CIBA	1 684	930					682
Tb(4-CIBA) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O			1 537	1 414	3 435		689

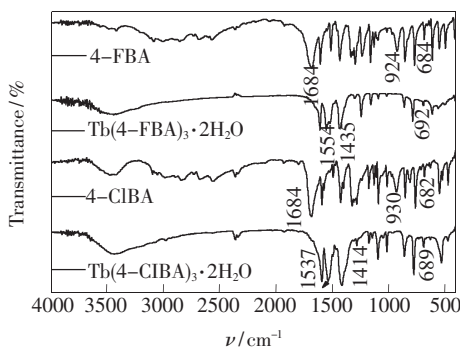


图 1 配体和配合物 Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Tb(4-CIBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectra of ligands and Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Tb(4-CIBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O

### 3.3 配合物的紫外吸收光谱分析

为了对荧光强度进行分析比较,我们同时测定了早期工作<sup>[5]</sup>中已合成的配合物 Tb(4-BrBA)<sub>3</sub> 及其配体 4-BrBA 的紫外吸收光谱,配体及配合物均以 DMF 为溶剂,浓度为 0.2 mmol/L,在 Tu-1901 型紫外-可见光谱仪上进行测定。从图 2(a)中可以看到,3 种配体的紫外吸收峰分别位于 264.4, 264.5, 264.3 nm,吸收峰强度顺序为:4-FBA < 4-CIBA < 4-BrBA。从图 2(b)中可以看到,配合物 Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O、Tb(4-CIBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 Tb(4-BrBA)<sub>3</sub> 的吸收峰分别位于 264.3, 264.6, 264.3 nm,最强吸收峰峰值比相应配体有所增强,

配体与相应配合物的峰形相似,最强吸收峰峰位也相似,由此证明3种配体的基态到激发态的能级差比较相近。但是,这3种稀土配合物对紫外光的吸收能力差别很大,相同浓度下,3种配合物的吸收峰强度为: $\text{Tb}(4\text{-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{Tb}(4\text{-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{Tb}(4\text{-BrBA})_3$ , $\text{Tb}(4\text{-BrBA})_3$ 的紫外吸收能力最强。如果只考虑配体的紫外吸收能力对荧光发射强度的影响,则稀土配合物对紫外光的吸收能力越强,该种稀土配合物的荧光发射强度就会越强。从这个角度来考虑,3种配合物的最强荧光发射强度为: $\text{Tb}(4\text{-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{Tb}(4\text{-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{Tb}(4\text{-BrBA})_3$ 。

时,分别采用各自最强的激发波长测定。3种配合物的激发图谱谱形相似,表明3种配合物的配位环境相似。3种配合物的发射光谱均显示出了 $\text{Tb}^{3+}$ 的特征荧光发射峰。在490,545,585,621 nm处的峰位分别对应 $\text{Tb}^{3+}$ 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ , $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ , $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的能级跃迁,其中在545 nm处的发射强度最大。3种铽配合物的荧光发射强度顺序为: $\text{Tb}(4\text{-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{Tb}(4\text{-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{Tb}(4\text{-BrBA})_3$ 。这个荧光发射强度的顺序说明了还存在着其它影响荧光发射强度的因素。影响稀土配合物荧光发射强度的主要因素有三个:其一是配体激发三重态能级 $\text{T}_1$ 与稀土铽离子最低激发态能级的匹配状况;其二是配体对激发光的吸收能力;其三是能量传递过程中的无辐射跃迁的能量损失<sup>[17]</sup>。由于对3种配体基态能级的大小并不了解,所以无法知道能级匹配情况对荧光发射强度的影响。假设3种配体基态能级接近,那么它们的激发单重态和激发三重态能级也会接近,从而与稀土离子最低激发态能级的匹配情况也会比较接近。

卤素原子的 van der Waals 半径分别为 F(0.135

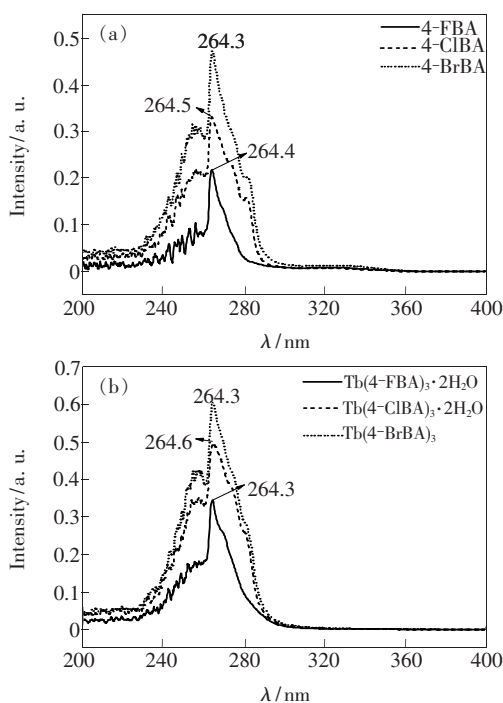


图2 配体(4-FBA,4-ClBA,4-BrBA)及配合物( $\text{Tb}(4\text{-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(4\text{-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(4\text{-BrBA})_3$ )的UV-Vis吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of ligands (4-FBA,4-ClBA and 4-BrBA) and complexes ( $\text{Tb}(4\text{-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(4\text{-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Tb}(4\text{-BrBA})_3$ )

### 3.4 荧光图谱分析

3种配合物的激发及发射光谱在FM4 NIR TCSPC荧光光谱仪上进行测定,溶液浓度为0.2 mmol/L,以DMF为溶剂,激发和发射狭缝均为2 nm,监测波长为545 nm。从图3(a)可以清楚地看到 $\text{Tb}(4\text{-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(4\text{-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb}(4\text{-BrBA})_3$ 的最强激发波长分别为270,274,274 nm。在测定3种配合物的荧光发射光谱

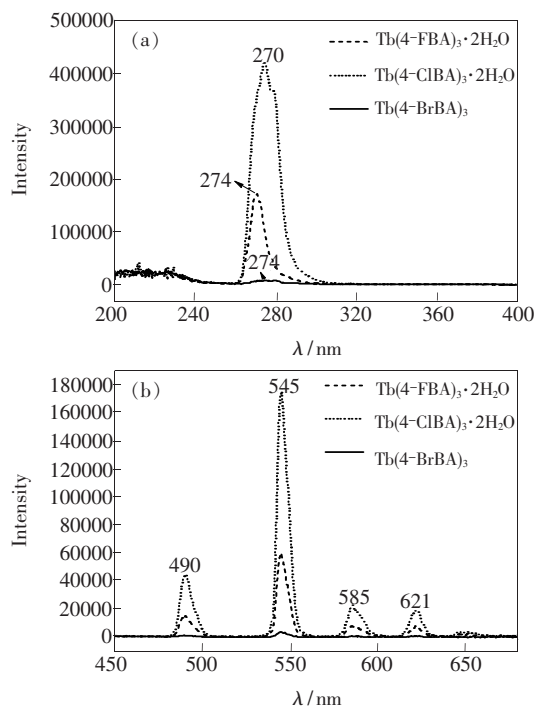


图3  $\text{Tb}(4\text{-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(4\text{-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb}(4\text{-BrBA})_3$ 的激发光谱(a)和发射光谱(b)。

Fig. 3 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of  $\text{Tb}(4\text{-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(4\text{-ClBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Tb}(4\text{-BrBA})_3$ .

nm) < Cl (0.180 nm) < Br (0.195 nm)<sup>[18]</sup>, 卤素原子与苯环上的 C 原子形成的键长分别为 C—F (0.160 nm), C—Cl (0.177 nm) 和 C—Br (0.194 nm)。对于 Tb(4-BrBA)<sub>3</sub> 来说, C—Br 键的键长最长, 同时 Br 原子质量较重, 使得 C—Br 键的热振动相对于 C—F 和 C—Cl 键幅度较大, 热振动以机械能方式消耗的能量最多, 严重削弱了紫外吸收强度高对荧光强度的贡献, 使其荧光发射强度最弱。配合物 Tb(4-ClBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 热振动损耗的能量依次减少, 但是由于 Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的紫外吸收能力最弱, 对荧光强度的贡献远小于 Tb(4-ClBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 通过热振动的损耗和紫外吸收能力的加和作用, 最终表现为 Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 最强荧光发射强度弱于 Tb(4-ClBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O。

### 3.5 热重分析

图 4 是配合物 Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 Tb(4-ClBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的热重曲线, 在氮气保护下, 以 10 °C/min 的升温速率从室温到 700 °C 在 SDT Q600 热重分析仪进行测试。从曲线中可以看到两段明显的热分解过程。Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的热重曲线显示: 50 ~ 110 °C 的小部分质量损失 (6.06%) 是由于失去了 2 个结晶水分子 (理论值 5.88%), 465 ~ 630 °C 的质量损失是配合物的快速分解造成的。类似地, Tb(4-ClBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的热重曲线显示: 第一部分质量损失 (12.07%) 判断为 2 个结晶水 (理论值 5.44%) 及配合物中部分吸附水的失去 (6.63% 左右), 此吸附水可能为药品保存过程中微量的水造成的; 495 ~ 645 °C 的质量损失认为是配合物的快速分解引起的。从热重曲线可

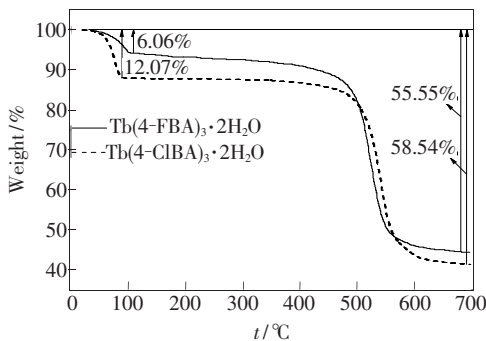


图 4 Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 Tb(4-ClBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的热重曲线

Fig. 4 TG curves of Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O and Tb(4-ClBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O

以看出, Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 Tb(4-ClBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 具有较好的热稳定性。

### 3.6 荧光发射强度与温度的关系

图 5 是 2 种配合物最强荧光发射强度随温度的变化关系曲线, 温度范围为 50 ~ 400 °C, 每 50 °C 为一个点在马弗炉中恒温 1 h。配合物的浓度为 1 mmol/L, 激发和发射狭缝均为 5 nm, 监测波长为 544 nm, 使用 Cary Eclipse 荧光光度计进行测定。在 50 ~ 150 °C 之间, 配合物 Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 随着温度的不断升高, 其最强荧光发射强度也有所增强, 这这是由于结晶水和吸附水逐渐失去, 减少了能量传递过程中水的无辐射跃迁损失的能量<sup>[19]</sup>。在 150 ~ 200 °C, Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的荧光强度基本无变化。200 °C 之后, 随着温度的继续升高, 配合物的荧光强度呈逐渐降低的趋势, 到 350 °C, Tb(4-FBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的荧光强度降低了 24% 左右。对于配合物 Tb(4-ClBA)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 在 50 ~ 150 °C, 配合物的最强荧光发射强度随温度的升高而逐渐增强, 这是由于结晶水和吸附水的逐渐失去, 减少了水的无辐射跃迁损失的能量, 由此可知, 吸附水对配合物荧光强度起着明显的猝灭作用。150 ~ 200 °C, 荧光强度基本无变化。200 ~ 350 °C, 随着温度的继续升高, 配合物的荧光强度呈逐渐降低的趋势, 350 °C 时荧光强度降低了 13% 左右。350 ~ 400 °C, 荧光发射强度快速降低, 此阶段受温度影响较大, 400 °C 时荧光强度降低了 37% 左右。图 6 为 2 种配合物 50 °C 及 350 °C 恒温 1 h 后的红外光谱图。比较发现, 2 种配合物只有 3 400 cm<sup>-1</sup> 左右水的羟基振动吸收峰

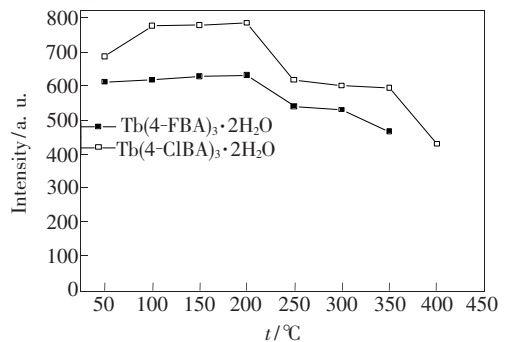


图 5 马弗炉中不同温度下恒温 1 h 后的 2 种配合物最强荧光发射强度随温度的变化曲线

Fig. 5 Relationship spectra of the strongest emission fluorescent intensity of complexes heated 1 h in a muffle furnace the under different temperatures

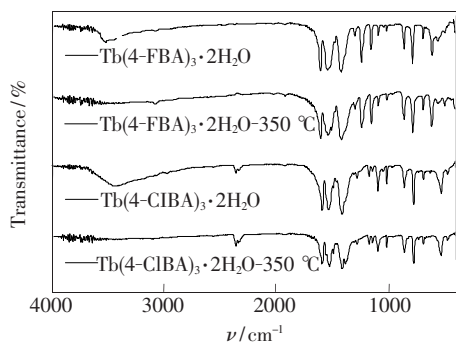


图6 两种配合物在马弗炉中50 °C及350 °C下恒温1 h后的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of two kinds of complexes heated 1 h in a muffle furnace under 50 and 350 °C

消失,其它吸收峰并未发生明显变化,这说明2种配合物在350 °C之前并未发生分解。

## 4 结 论

合成了稀土配合物  $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和

$\text{Tb}(\text{4-CIBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 并对其紫外光谱和荧光光谱进行了分析。发现2种稀土配合物的荧光强度受配合物紫外吸收能力和能量传递过程中的无辐射跃迁的共同影响。相同浓度下,3种配合物的紫外吸收峰强度以  $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(\text{4-CIBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(\text{4-BrBA})_3$  依次增大,但  $\text{Tb}(\text{4-CIBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的荧光强度却远强于  $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Tb}(\text{4-BrBA})_3$ , 这是由于紫外吸收能力和能量传递过程中的无辐射跃迁共同作用造成的。从热重曲线发现,稀土配合物  $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Tb}(\text{4-CIBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  直到450 °C才开始快速分解,证明配合物具有良好热稳定性。不同温度下恒温1 h后的荧光发射强度曲线表明,直到350 °C以后,温度才会对配合物稳定性产生较大影响。 $\text{Tb}(\text{4-FBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Tb}(\text{4-CIBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  不仅具有较好的荧光性能,而且热稳定性也较好,有可能成为耐高温器件应用中的良好发光材料。

## 参 考 文 献:

- [1] Chen F F, Bian Z Q, Huang C H. Progresses in electroluminescence based on europium(III) complexes [J]. *J. Rare Earths*, 2009, 27(3):345-355.
- [2] Tao D L, Cui Y M, Qiao R, et al. Synthesis of  $\text{SiO}_2$  coated  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  and study on its fluorescent property [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2011, 31(03):723-726 (in Chinese).
- [3] Cui Y M, Tao D L, Zhang W B, et al. Synthesis and characterization of new lanthanide complexes using pipemidic acid (PPA) and dioxane as ligands [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2011, 31(3):727-731 (in Chinese).
- [4] Tao D L, Cui Y M, Yin R C, et al. Effect of energy level distribution of ligands on fluorescent properties of lanthanide complexes [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths* (中国稀土学报), 2010, 28(6):693-698 (in Chinese).
- [5] Tao D L, Yuan W, Cui Y M, et al. Fluorescent properties of rare earth complexes formed by terbium ion and halogenated benzoic acids [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths* (中国稀土学报), 2011, 29(1):73-77 (in Chinese).
- [6] Lin X M, Zhao Y L, Zhou Y S, et al. Synthesis, Characterization and fluorescence properties of complexes of terbium with halobenzoic acid and 2,4,6-tris-(2-pyridyl)-s-triazine [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(3):220-226 (in Chinese).
- [7] Yan B. Photophysical properties of Cu-Ag heterometallic coordination polymers [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, 25(1):47-50 (in Chinese).
- [8] Li Y, Zhao Y L. Intramolecular energy transfer and Co-luminescence effect in rare earth ions (La, Y, Gd and Tb) doped with  $\text{Eu}^{3+}$   $\beta$ -diketone complexes [J]. *J. Fluoresc.*, 2009, 19(4):641-647.
- [9] Zhang L M, Li B, Yue S M, et al. A terbium(III) complex with triphenylamine-functionalized ligand for organic electroluminescent device [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(4):620-624.
- [10] Gutzov S, Ahmed G, Petkova N, et al. Preparation and optical properties of samarium doped sol-gel materials [J]. *J. Non-Cryst. Solids.*, 2008, 354(29):3438-3442.
- [11] Hilder M, Junk P C, Lezhnina M M, et al. Rare earth functionalized polymers [J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, 451(1/2):530-533.

- [12] Gagandeep Kaur, Rai S B. Luminescence properties of Sm, Tb(sal)<sub>3</sub>phen complex in polyvinyl alcohol: An approach for white-light emission [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, 44(1):1-6.
- [13] Liu D, Wang Z G, Yu H, *et al.* Fluorescence properties of novel rare earth complexes using carboxyl-containing polyaryletherketones as macromolecular ligands [J]. *Eur. Polym. J.*, 2009, 45(8):2260-2268.
- [14] Liu D, Yu H, Wang Z G, *et al.* Synthesis and fluorescence properties of novel 1,10-phenanthroline- functionalized polyaryletherketone and its rare earth complexes [J]. *Polym. Int.*, 2010, 59(7):937-944.
- [15] Guan L, Zuo J G, Liu C, *et al.* Influence of Tb<sup>3+</sup> concentration on the luminescent properties of SrMoO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(8):779-783 (in Chinese).
- [16] Yan B, Song Y S, Chen Z X. A novel quaternary dinuclear luminescent terbium complex Tb<sub>2</sub>(phth)<sub>2</sub>(hphth)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>: hydrothermal synthesis, crystal structure and photophysics [J]. *J. Mol. Struct.*, 2004, 694(1/2/3):115-120.
- [17] Yuan W, Cui Y M, Shi R J, *et al.* Study on fluorescence properties of rare earth complexes influenced by steric effect [J]. *J. Rare Earths*, 2011, 29(11):1013-1017.
- [18] Xing Q Y, Pei W W, Xu R Q, *et al.* *Fundamental Organic Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2005, 619-620.
- [19] Song J L, Lei C, Mao J G. Syntheses, crystal structures, and luminescent properties of novel layered lanthanide sulfonate-phosphonates [J]. *Inorg. Chem.*, 2004, 43(18):5630-5634.