

文章编号: 1000-7032(2012)08-0833-07

# 红色荧光联苯四甲酸碱式稀土配合物的合成及发光性能

林美娟, 唐 强, 王小萍, 王 文, 凌启淡\*

(福建师范大学材料科学与工程学院 福建省高分子材料重点实验室, 福建 福州 350007)

**摘要:** 以3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)为配体原料合成了两种碱式铈和铽配合物,通过元素分析、红外光谱和热重分析等测试技术表征了配合物的结构组成,用紫外光谱和荧光光谱研究了配合物的发光性能。结果表明:两种配合物的组成分别为 $Tb_5L_3(OH)_3 \cdot 8H_2O$ 和 $Eu_5L_3(OH)_3 \cdot 10H_2O$ ( $L = BPDA$ ),稀土铈(III)和铽(III)与羧酸根的配位方式主要以桥式配位为主,兼有少量螯合配位。这些配合物的热稳定性良好。铽配合物和铈配合物均呈现红色荧光,铽配合物归属于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁(613 nm)的荧光寿命为491.11  $\mu s$ ,归属于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁(544 nm)的荧光寿命为27.9  $\mu s$ ;铈配合物归属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁(613 nm)的荧光寿命为329.5  $\mu s$ ,荧光量子产率为13.05%。

**关键词:** 3,3',4,4'-联苯四甲酸; 稀土配合物; 红色荧光

中图分类号: O614.3; O625.5

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123308.0833

## Synthesis and Characterization of 3,3',4,4'-Biphenyl Tetracarboxylic Rare Earth Complexes with Red Fluorescence

LIN Mei-juan, TANG Qiang, WANG Xiao-ping, Wang Wen, LING Qi-dan\*

(Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering,

Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

\*Corresponding Author, E-mail: lingqd@fjnu.edu.cn

**Abstract:** Two novel rare earth (Eu, Tb) binary complexes with 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic as the ligand were synthesized and characterized by elemental analysis, FT-IR, TG-DTG. The compositions of the complexes were found to be  $Tb_5L_3(OH)_3 \cdot 8H_2O$  and  $Eu_5L_3(OH)_3 \cdot 10H_2O$  ( $L = BPDA$ ). There are two coordination modes of the carboxylate ligands in the complexes. Most of them are in bridging mode with BPDA linked to two rare earth ions, the others are in chelating mode with BPDA chelated to the same rare earth ion. These novel rare earth complexes have good thermal stability. Their photophysical properties were further investigated by UV absorption spectra and fluorescence spectra. The results indicate that both of the terbium and europium complexes exhibit red fluorescence. The fluorescence lifetime of the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  transition (613 nm) for Tb(III) complex is 491.1  $\mu s$ , which is longer than that of the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transition (544 nm, 27.9  $\mu s$ ). The fluorescence lifetime of the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  transition (613 nm) for Eu(III) complex is 329.5  $\mu s$ . The fluorescence quantum yield of Eu(III) complex is 13.05%.

**Key words:** 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride; rare earth (Eu or Tb) complexes; red fluorescence

收稿日期: 2012-05-17; 修订日期: 2012-06-17

基金项目: 国家自然科学基金(60976019); 福建省自然科学基金(2012J01031); 教育部“新世纪优秀人才”支持计划(NCET-07-0446); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20093223110002); 福建省高校创新团队培育计划(闽教科[2012]03号)资助项目

作者简介: 林美娟(1965-),女,福建福州人,主要从事稀土高分子发光材料的研究。

E-mail: linnmj65@sina.com, Tel: (0591)83464353

## 1 引 言

自 20 世纪 40 年代初 Weissman 发现用近紫外光激发某些具有共轭体系的有机配体稀土配合物能发出强荧光以来,稀土荧光配合物的研究一直是一个极其活跃的研究领域,其在荧光材料<sup>[1-3]</sup>、机电致发光器件<sup>[4-5]</sup>、荧光探针和传感器<sup>[6-7]</sup>、单分子磁体<sup>[8]</sup>、生物医药<sup>[9-10]</sup>等领域都有重要的潜在应用价值。稀土离子与有机配体形成的配合物兼有稀土离子的多样能级跃迁现象和有机的紫外光区的宽频吸收特性,配合物发出的荧光既有稀土离子发光强度高、颜色纯正的优点,又兼有有机化合物的激发能量低、荧光效率高、易溶于有机溶剂的特点,因此人们不断设计合成能对稀土离子产生敏化作用的新型配体,以获得高效发光、简单易得的稀土配合物。常用的有机配体有  $\beta$ -二酮类、羧酸类、大环类等。芳香羧酸类配体是一类重要的发光敏化体,具有高的紫外光吸收系数,对稀土离子有多样的配位方式,与中心离子之间存在高效的能量传递,形成的配合物具有良好稳定性。目前,芳香羧酸稀土配合物的研究主要集中在一元和二元羧酸上<sup>[5,7,11-12]</sup>,对多元羧酸的报道很少<sup>[13-15]</sup>。

3,3',4,4'-联苯四甲酸主要用于聚酰亚胺纤维及其复合材料的合成<sup>[16-17]</sup>,而其在稀土配合物的研究尚未见报道。考虑到多足配体与金属离子配位时能够表现出特有的选择性配位能力、类球形配位空穴和新型的配位结构,且羧酸型多足配体在制备具有强荧光性质和特殊功能的稀土配合物中表现得尤其引人瞩目<sup>[9,13-15]</sup>,本文选择以 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐作为配体原料,以铈和铽为中心,合成了铈和铽的二元配合物。配体两端各有两个羧基,能通过桥联、螯合等方式连接多个稀土离子,形成各种维度的新颖配合物。通常铽配合物在紫外激发下产生由 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁的 490 nm 和 545 nm 附近的绿色荧光<sup>[18]</sup>,而本文所得的铽二元配合物发红色荧光,与其铈配合物相似。

## 2 实 验

取 0.882 g (3 mmol) BPDA 溶于 95% 的乙醇中,65 °C 水浴加热,搅拌下缓慢滴加质量分数为 10% 的 NaOH 溶液至 pH = 8 ~ 9。继续搅拌 1 h

后,将 6 mL 浓度为 0.5 mol/L 的  $Ln(NO_3)_3$  ( $Ln = Eu, Tb$ ) 溶液缓慢滴入上述溶液中,有大量白色沉淀析出。65 °C 下搅拌 2 h 后,抽滤,分别用 95% 的乙醇和去离子水洗涤 3 次,并在 70 °C 下真空干燥,得到白色固体粉末即为联苯四甲酸铽式稀土(铈、铽)配合物  $Tb_5L_3(OH)_3 \cdot 8H_2O$ 、 $Eu_5L_3(OH)_3 \cdot 10H_2O$  ( $L = BPDA$ , 产率 > 90%)。

$Tb_5L_3(OH)_3 \cdot 8H_2O$  配合物元素分析:

实测值(%) : C 29.50, H 1.915;

计算值(%) : C 29.27, H 1.880。

$Eu_5L_3(OH)_3 \cdot 10H_2O$  配合物元素分析:

实测值(%) : C 29.42, H 2.148;

计算值(%) : C 29.25, H 2.082。

元素分析测定采用德国 Elementar 公司 Vario EL-III 型元素分析仪;红外光谱测定采用美国 Nicolet 公司 Nicolet380 FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法。紫外吸收光谱测定采用美国 Perkin Elmer 公司 Lambda 850 型紫外-可见分光光度计,固体粉末样品测试。荧光光谱及荧光寿命均采用英国 Edinburgh 公司 Edinburgh F900 型瞬态稳态荧光光谱仪,固体样品测试。热失重采用 NICOLET5700 FT-IR TGA/SDTA 851 型傅里叶红外热重分析联用仪测定,升温速率为 10 °C/min,  $N_2$  气氛,流速为 45 mL/min,温度扫描范围为室温至 1 000 °C。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外光谱分析

图 1 为配体 BPDA (a) 及其配合物  $Tb_5L_3(OH)_3 \cdot 8H_2O$  (b),  $Eu_5L_3(OH)_3 \cdot 10H_2O$  (c) 的红外光谱图。从图 1(a) 可见,酸酐两个 C=O 基团

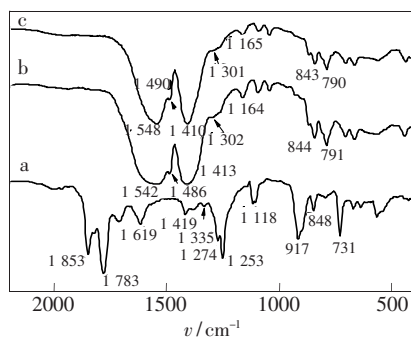


图 1 配体 BPDA (a) 及其配合物  $Tb_5L_3(OH)_3 \cdot 8H_2O$  (b),  $Eu_5L_3(OH)_3 \cdot 10H_2O$  (c) 的红外吸收光谱。

Fig. 1 IR absorption spectra of BPDA (a),  $Tb_5L_3(OH)_3 \cdot 8H_2O$  (b) and  $Eu_5L_3(OH)_3 \cdot 10H_2O$  (c).

伸缩振动发生耦合,分裂为两个谱带,位于  $1\ 853\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 783\ \text{cm}^{-1}$ ;  $1\ 253\ \text{cm}^{-1}$  和  $917\ \text{cm}^{-1}$  处为酸酐 C—O—C 反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰;  $1\ 619$ ,  $1\ 419$ ,  $1\ 335\ \text{cm}^{-1}$  处为苯环骨架振动;  $1\ 274\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 118\ \text{cm}^{-1}$  处为苯环=CH 面内弯曲振动;  $848\ \text{cm}^{-1}$  和  $731\ \text{cm}^{-1}$  处为苯环=CH 面外弯曲振动。

形成稀土配合物后,铽、镱配合物的谱线极其相似。酸酐中 C—O—C 及 C=O 基团的特征吸收峰消失,出现  $\text{COO}^-$  特有的反对称和对称伸缩振动。铽、镱配合物的反对称伸缩振动分别位于  $1\ 542$ ,  $1\ 548\ \text{cm}^{-1}$ ; 对称伸缩振动均有两个,分别位于  $1\ 413$ ,  $1\ 486\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 410$ ,  $1\ 490\ \text{cm}^{-1}$  处。联苯四甲酸钠  $\text{COO}^-$  反对称伸缩振动和对称伸缩振动分别位于  $1\ 641$ ,  $1\ 394\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu$  值为  $247\ \text{cm}^{-1}$ ; 而铽、镱配合物的  $\Delta\nu$  值有两个:  $\Delta\nu_1$  分别为  $129\ \text{cm}^{-1}$  和  $138\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_2$  分别为  $56\ \text{cm}^{-1}$  和  $58\ \text{cm}^{-1}$ 。这说明稀土与羧酸根的配位方式可能有两种:  $\Delta\nu$  值大的主要是以桥式方式配位,而  $\Delta\nu$  值小的主要是以螯合方式配位<sup>[19]</sup>。从对称伸缩振动相邻两吸收峰面积的大小可以看出配合物主要以桥式方式配位。苯环骨架振动、面内、面外弯曲振动均有一定的移动,说明形成配合物后引起分子中电荷分布变化,使基团振动频率发生改变,谱带发生位移。

### 3.2 热重分析

图2为铽配合物(a)和镱配合物(b)的 TG-DTG 曲线。由图2可见,铽、镱配合物 TG-DTG 曲线相似。由图2(a)可知,铽配合物  $\text{Tb}_5\text{L}_3(\text{OH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  在  $40 \sim 125\ ^\circ\text{C}$  和  $125 \sim 220\ ^\circ\text{C}$  分别有一个吸热峰,相应失重百分率为  $4.6\%$  和  $2.6\%$ , 分别与配合物含 5 个结晶水(理论含量  $4.57\%$ ) 和 3 个配位水(理论含量  $2.74\%$ ) 基本相符。  $220 \sim 560\ ^\circ\text{C}$  有一明显失重,相应失重百分率为  $20.9\%$ 。DTG 曲线在  $498\ ^\circ\text{C}$  有一个明显的吸热峰,表明铽配合物中配体苯环基团在此温度范围内氧化和分解。最后阶段是剩余有机组分的分解,并伴随着稀土氧化物( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ )的生成。

如图2(b)所示,镱配合物的热失重过程与铽配合物相似。第一阶段( $40 \sim 200\ ^\circ\text{C}$ )  $9.2\%$  的失重对应的是结晶水及配位水分子的失去(理论含量  $9.14\%$ ), 第二阶段对应的是苯环及羧基等有机基团的分解及氧化,最后的残留物是  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。

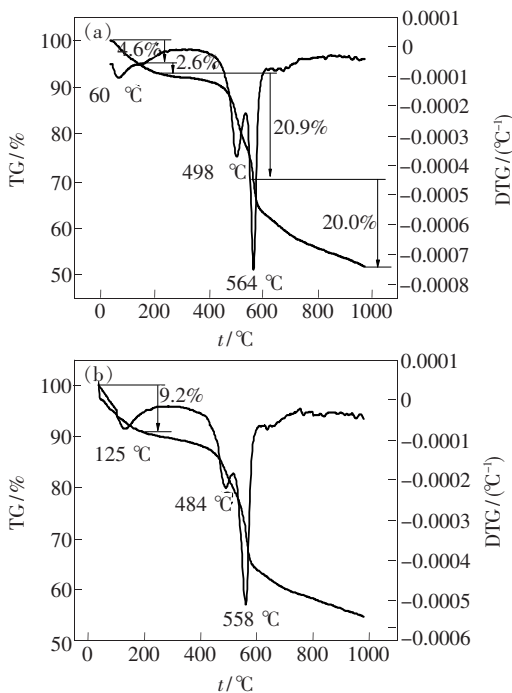


图2 铽配合物(a)和镱配合物(b)的热失重曲线  
Fig.2 The TG and DTG curves of the Tb(III) complex(a) and Eu(III) complex(b)

铽配合物的热稳定性略高于镱配合物。

### 3.3 紫外光谱分析

图3为铽配合物和镱配合物的紫外漫反射光谱图。由图3可以看出,铽、镱配合物在  $200 \sim 350\ \text{nm}$

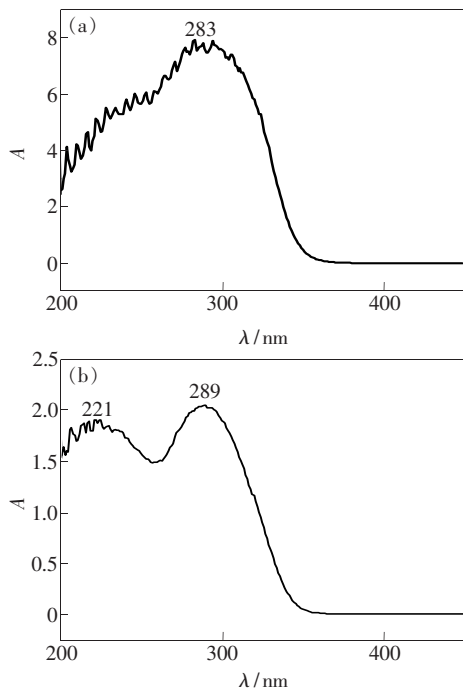


图3 铽配合物和镱配合物的紫外漫反射光谱图  
Fig.3 UV absorption spectra of Tb(III) complex(a) and Eu(III) complex(b)

紫外区均有很强的吸收,铽配合物的紫外吸收峰的强度高于铕配合物。铕配合物在 221 nm 和 289 nm 附近出现两个吸收峰;铽配合物最强的吸收峰位于 283 nm 处,均归属于芳香环  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁所形成的吸收带。

### 3.4 荧光光谱分析

为了研究配合物的荧光性质,室温条件下分别测定了铽配合物和铕配合物固体粉末的荧光激发光谱和发射光谱,结果如图 4 所示,两种配合物都具有优异的荧光性能。

分别以 544 nm 和 613 nm 为监测波长测定了铽配合物的激发光谱。如图 4(a) 所示,不同监测波长下激发光谱相似,  $Tb^{3+}$  离子  $4f^8$  壳内特征跃迁峰的相对激发强度很弱,都主要表现配体的吸收激发,最佳的激发波长均位于 338 nm 附近,仅是峰强度有所差异。以 340 nm 为激发波长,铽配合物在 450 ~ 750 nm 波长范围内出现  $Tb^{3+}$  的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=6 \sim 0$ ) 跃迁的强特征发射峰。值得注意的是,在通常情况下,一般的铽配合物在 544 nm 处  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁的发射峰最强,490 nm 处  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  跃迁的发射峰次之,且两者都远远强于其他跃迁的发射峰,因而均发出主要由  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  和  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  跃迁产生的绿色荧光。然而,对于  $Tb_5L_3 \cdot (OH)_3 \cdot 8H_2O$  配合物,其中位于 614 nm 的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  跃迁的发光强度最强,位于 544 nm 的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁的发光强度次之,二者的强度之比为 2.3,所得铽配合物发较强的粉红色荧光。原因可能是联苯二甲酸与稀土离子形成的配合物中两羧酸根相邻的特殊结构使其与稀土离子形成特殊的配位环境,配位场的微扰使  $Tb^{3+}$  离子位于 614 nm 的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  跃迁几率增大,发射强度提高,同时  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  跃迁几率减小,发射强度降低,因此配合物发出粉红色的荧光<sup>[20]</sup>。同时,需要指出的是,在 400 ~ 480 nm 波长范围内没有出现明显的配体的发射峰,说明能量有效地从配体的三重态转移到铽离子的共振发射能级,即“天线效应”。

以 613 nm 为监测波长测定了铕配合物的激发光谱,如图 4(b) 所示。在 300 ~ 370 nm 波长范围内出现强的激发峰,其中在 342 nm 附近的激发峰强度最大,归属于配体的  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁。同时,在 376 ( $^7F_0 \rightarrow ^5G_4$ ), 382 ( $^7F_0 \rightarrow ^5G_3$ ), 394

( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ), 414 ( $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ ), 464 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ ) 处显示出  $Eu^{3+}$  离子的特征激发光谱<sup>[21]</sup>,说明吸收能量后配体和  $Eu^{3+}$  离子都被有效地激发。在 340 nm 最佳激发波长激发下,铕配合物  $Eu_5L_3 \cdot (OH)_3 \cdot 10H_2O$  在 580, 593, 613, 651, 700 nm 附近产生 5 条谱带,分别对应于  $Eu^{3+}$  离子的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  和  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  跃迁的特征发射。其中,位于 613 nm 附近归属于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  能级跃迁的红色荧光强度最强,为  $Eu^{3+}$  离子的特征荧光; $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  属于典型的电偶极跃迁,对配位环境非常敏感,发射强度随  $Eu^{3+}$  离子配位环境不同而发生明显变化;而  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  是  $Eu^{3+}$  离子的磁偶极跃迁,磁偶极跃迁不受对称性限制,发射强度几乎不受配位环境的影响。从发射光谱图中可看出,电偶极跃迁  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  的强度远大于磁偶极跃迁  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 。由  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  和  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  跃迁峰的相对强度可以推测配合物中心离子格位对称性的高低。当被激发的  $Eu^{3+}$  处于对称中心时,以磁偶极跃迁为主,一般观察不到电偶极跃迁;而当被激发的  $Eu^{3+}$  处于非对称中心时,既能观察

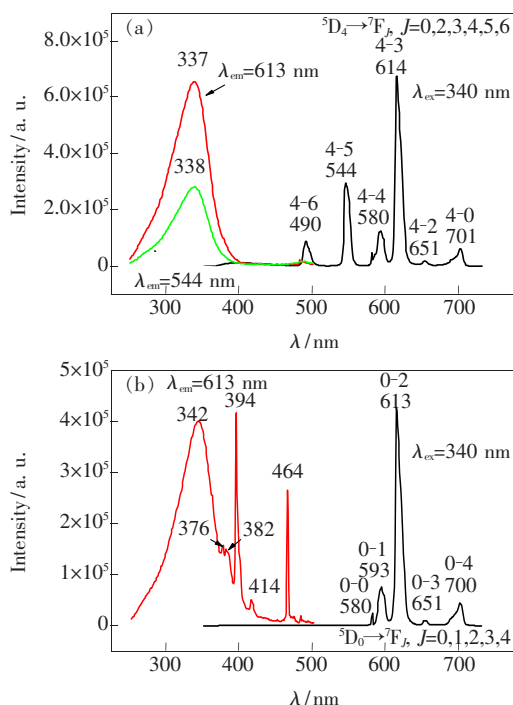


图 4 铽配合物(a)和铕配合物(b)在室温固体状态下的荧光激发光谱和发射光谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra of Tb(III) complex (a) and Eu(III) complex (b) in solid state at room temperature

到磁偶极跃迁的谱线,也能观察到电偶极跃迁的谱线,但后者强度明显大于前者。当稀土配合物和它所处的化学环境间相互作用较强时,配合物对称性降低,电偶极跃迁强度增强,即 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁强度减弱, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁强度增强。在铈配合物中, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁强度是 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁强度的 5.6 倍,说明铈离子处于无反演中心格位上,且有机基团与铈离子形成了强的配位作用。

### 3.5 荧光寿命

在室温条件下分别测定了铈配合物 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁(a)和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁(b)及铈配合物 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的荧光寿命衰减曲线,如图 5 所示。 $Tb^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$

离子的荧光衰减曲线符合单指数函数  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ ,表明所有的稀土元素均处在相同的配位环境。从衰减曲线中可以得到铈配合物和铈配合物的荧光寿命,所得数据列于表 1。从表 1 可以看出,铈配合物 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁(613 nm)的荧光寿命(491.1  $\mu s$ )较长,而 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁(544 nm)的荧光寿命(27.9  $\mu s$ )较短;铈配合物 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁(613 nm)的荧光寿命(491.1  $\mu s$ )也比铈配合物 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁(613 nm)的荧光寿命(329.5  $\mu s$ )长。根据 $^5D_0$ 发射能级的荧光寿命和发射光谱,计算得到  $Eu^{3+}$  离子的荧光量子效率为 13.05%<sup>[22]</sup>。

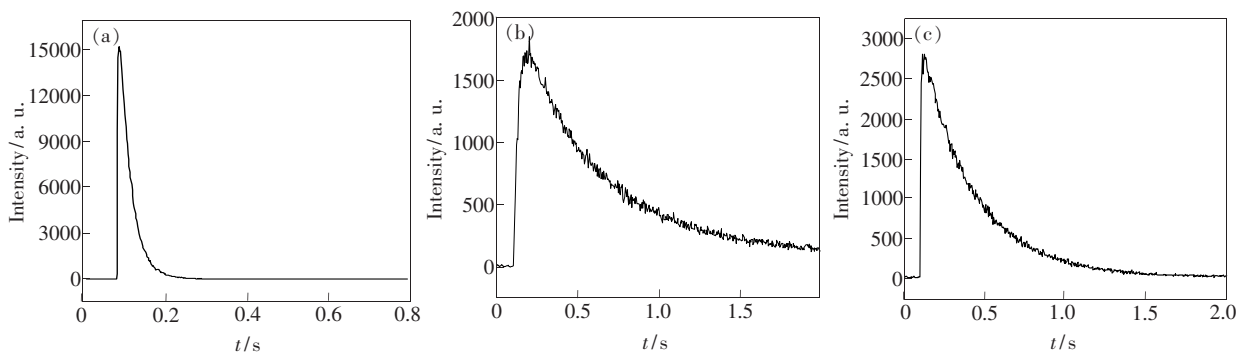


图 5 铈配合物(a,b)和铈配合物(c)的荧光寿命衰减曲线。

Fig. 5 Fluorescence decay curves of (a) the transition ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), (b) the transition ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ) for Tb(III) complex, (c) the transition ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) for Eu(III) complex.

表 1 铈配合物和铈配合物的荧光数据

Table 1 Photoluminescent data of Tb(III) complex and Eu(III) complex

Complex	Transition	$\lambda_{em}/nm$	$\nu_{0j}/cm^{-1}$	$I_{0j}/a. u.$	$A_{0j}/s^{-1}$	$t/\mu s$	$1/\tau/s^{-1}$	$A_i/s^{-1}$	$A_m/s^{-1}$	$\eta/\%$
$Eu_5L_3(OH)_3 \cdot 10H_2O$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580	17 241	25 370	16.2					
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	593	16 863	76 540	50					
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	613	16 313	425 900	287.6	329.5 <sup>a</sup>	3 034.9	396.2	2 638.7	13.05
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	651	15 360	10 320	7.4					
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	700	14 286	45 380	35.0					
$Tb_5L_3(OH)_3 \cdot 8H_2O$						491.1 <sup>b</sup>				
						27.9 <sup>c</sup>				

<sup>a</sup> for the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  transition of  $Eu^{3+}$  ion, <sup>b</sup> for the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  transition of  $Tb^{3+}$  ion, <sup>c</sup> for the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transition of  $Tb^{3+}$  ion.

## 4 结 论

合成了两种铈、铈碱式配合物  $Tb_5L_3(OH)_3 \cdot 8H_2O$  和  $Eu_5L_3(OH)_3 \cdot 10H_2O$  ( $L = BPDA$ )。配合物中的配体微扰稀土离子的发光,在紫外光激发

下,两种配合物在 613 ~ 614 nm 处发粉红色或红色荧光,分别对应  $Tb^{3+}$  离子的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁和  $Eu^{3+}$  离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁。配体两羧酸根相邻的特殊结构使  $Tb^{3+}$  离子的位于 614 nm 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁几率增大,发射强度提高, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁的

强度大于 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁,二者比值约为 2.3,铽配合物产生较强的粉红色荧光。铽配合物的荧光寿命(491.1  $\mu\text{s}$ )比铕配合物的荧光寿命(329.5  $\mu\text{s}$ )长。铕配合物的荧光量子产率为 13.05%。

## 参 考 文 献:

- [1] Raphael S, Reddy M L P, Cowley A H, *et al.* 2-Thiopheneacetato-based one-dimensional coordination polymer of  $\text{Tb}^{3+}$ : Enhancement of terbium-centered luminescence in the presence of bidentate nitrogen donor ligands [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2008(28):4387-4394.
- [2] Zhou Y S, Zhao Y L, Xu J Y, *et al.* Synthesis, characterization and fluorescence properties of rare earth with p-chlorobenzoic acid and 2, 4, 6-tris-(2-pyridyl)-s-triazine [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):661-666 (in Chinese).
- [3] Yan B, Wang C. Luminescent  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  immobilized in 5-amino-iso-phthalate functionalized hybrid gels through di-urea bridge [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, 14(9):1494-1497.
- [4] Katkova M A, Bochkarev M N. New trends in design of electroluminescent rare earth metallo-complexes for OLEDs [J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39(29):6599-6612.
- [5] Gao B J, Fang L, Zhang R X, *et al.* Preparation of aromatic carboxylic acid-functionalized polysulfone and preliminary exploration of fluorescence emission character of formed polymer-rare earth complexes [J]. *Synth. Met.*, 2012, 162(5-6):503-510.
- [6] Velasco D S, de Moura A P, Medina A N, *et al.* Preparation, characterization, and spectroscopic properties of PC/PMMA doped blends: Study of the effect of rare-earth doping on luminescence, quenching rate, and lifetime enhancement [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(17):5657-5660.
- [7] Azab H A, El-Korashy S A, Anwar Z M, *et al.* Synthesis and fluorescence properties of Eu-anthracene-9-carboxylic acid towards N-acetyl amino acids and nucleotides in different solvents [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2010, 75(1):21-27.
- [8] Wang X L, Li L C, Liao D Z. Slow magnetic relaxation in lanthanide complexes with chelating nitronyl nitroxide radical [J]. *Inorg. Chem.*, 2010, 49(11):4735-4737.
- [9] Tang R R, Tang C H, Tang C Q. Synthesis, luminescence properties of a novel aromatic carboxylic acid (L) and corresponding Eu(III) and Tb(III) compounds as well as the binding characteristics of L with bovine serum albumin (BSA) [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2011, 696(10):2040-2046.
- [10] Gouin S G, Roger M, Galaup C, *et al.* Lanthanide(III) complexes of pyridine-tetraacetic acid-glycoconjugates: Synthesis and luminescence studies of mono and divalent derivatives [J]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2012, 22(8):2684-2688.
- [11] Akerboom S, Fu W T, Bouwman E, *et al.* Crystal structure and luminescence of complexes of Eu(III) and Tb(III) with furan-2, 5-dicarboxylate [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 387:289-293.
- [12] Maji S, Viswanathan K S. Ligand-sensitized fluorescence of  $\text{Eu}^{3+}$  using naphthalene carboxylic acids as ligands [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(8):1255-1261.
- [13] Zheng B, Zhang D J, Liu Y L, *et al.* Syntheses, structures and luminescence properties of two novel lanthanide metal-organic frameworks based on a rigid tetracarboxylate ligand [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2012, 16:70-73.
- [14] Koner R, Goldberg I. The first coordination polymer of lanthanum(III) with a naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic 1,8-anhydride derivative [J]. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2008, 64(7):m264-m266.
- [15] Ma R J, Zhao Y L, Wuren Q M G, *et al.* Synthesis and fluorescence properties of doped europium benzene-1, 3,5-tricarboxylate complexes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(6):920-925 (in Chinese).
- [16] Tamai S, Kuroki T, Yamaguchi A, *et al.* Synthesis and characterization of thermally stable semicrystalline polyimide based on 3,4'-oxydianiline and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride [J]. *Polymer*, 2001, 42(6):2373-2378.
- [17] Kricheldorf H R, Linzer V. Liquid crystalline polyimides: 18. Thermotropic polyimides based on biphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxylic anhydride [J]. *Polymer*, 1995, 36(9):1893-1902.
- [18] Lin M J, Hu Z, Wang W, *et al.* Luminescence properties of the rare earth complex acetic acid/polyacrylamide [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(6):914-918 (in Chinese).

- [19] Weng S F. *Fourier Transform Infrared Spectral Analysis* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 305-306 (in Chinese).
- [20] Du Y, Zhao Y L, Fu X T, *et al.* Synthesis and fluorescence properties of complexes of terbium with red fluorescence [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2011, 31(1):158-161 (in Chinese).
- [21] Wang J, Wang H S, Zhang H J, *et al.* Langmuir-Blodgett films based on europium-substituted heteropolytungstate and their luminescence properties [J]. *J. Lumin.*, 2003, 101(1-2):63-70.
- [22] Li Y, Yan B. Hybrid materials of MCM-41 functionalized by lanthanide ( $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) complexes of modified meta-methylbenzoic acid: Covalently bonded assembly and photoluminescence [J]. *J. Solid State Chem.*, 2008, 181(5):1032-1039.

## 向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等 20 余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术、成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 40 元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176059

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号:CN 22-1259/04

国际标准刊号:ISSN 1007-2780

国际刊名代码(CODEN):YYXIFY

传 真:(0431)84695881

网 址:www.yjxs.com