

对叔丁基杯[8]芳烃稀土配合物的合成、表征及荧光研究

燕 来¹, 赵永亮^{1*}, 赵凤英², 王令萱³, 叶建平³

- 1 内蒙古大学化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021
- 2 内蒙古农业大学基础部, 内蒙古 呼和浩特 010019
- 3 中国科学院化学研究所光化学重点实验室, 北京 100080

摘 要 合成了以 RE^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) 及 Tb^{3+} 掺杂 Ln^{3+} (La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+}) 为中心, 以对叔丁基杯[8]芳烃(LH₈)及 DMF, DMSO 为配体的两个系列 14 种同核与掺杂稀土固体配合物, 对其进行了元素分析、摩尔电导、热谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱的测定及荧光性能研究。荧光光谱的测试表明, 所有 Tb^{3+} 及其掺杂配合物具有较强的特征荧光, 第二配体 DMF 对 Tb^{3+} 及其掺杂配合物的荧光增强作用比 DMSO 更明显, 掺杂荧光惰性离子对 Tb^{3+} 的荧光增强作用顺序为 $La^{3+} < Gd^{3+} < Y^{3+}$ 。

主题词 钷的配合物; 对叔丁基杯[8]芳烃; 二甲亚砜; N,N-二甲基甲酰胺

中图分类号: O614.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)05-0928-05

引 言

杯芳烃被誉为继冠醚和环糊精之后的第三代超分子^[1], 其独特的空穴结构决定了它形成配合物的能力。稀土离子属于硬酸, 易与含酚羟基的对叔丁基杯[8]芳烃结合形成配合物。稀土杯芳烃配合物是一类有着广阔应用前景的发光化合物, 对其深入研究将对稀土配位化学、超分子化学、稀土发光材料及相关领域起到有力的促进作用。 Tb^{3+} 的发光很有实用价值, 本文的研究所取得的成果也有很大的意义。近年来, 对 Tb^{3+} 发光的研究也有不少报道^[2, 3]。将荧光惰性稀土离子对荧光活性稀土离子的荧光增强作用应用于稀土发光材料, 以丰富廉价的 La, Gd, Y 代替稀少昂贵的 Tb, 既可以增强配合物的荧光强度、延长其荧光寿命, 又能够大大降低成本, 有着很好的实际意义和应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂及测定方法

氧化铈、氧化钷、氧化钆、氧化镨和氧化镱的纯度为 99.99%, 氧化钐和氧化铽的纯度为 99.95%; 对叔丁基苯酚、多聚甲醛、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)及其他试剂均为分析纯。水溶液配制均采用二次去离子水。

C, H, N 含量用 PE 2400 元素分析仪测定; 稀土含量以 EDTA 络合滴定法测定; 红外光谱采用 KBr 压片, 用 Nicolet Nexus 670 FTIR 型红外光谱仪测定, 记录范围 4 000~400 cm^{-1} ; 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 DMF 为溶剂, 配合物浓度为 $1.0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$; 差热热重用 DTG 50 型差热热重分析仪测定; 核磁共振氢谱以氘代氯仿为溶剂, 用 Varian NMR 400 型核磁共振仪测定; 紫外光谱用 UV-265 型紫外分光光度计测定, 以氯仿为溶剂, 配合物溶液浓度为 0.1 $mmol \cdot L^{-1}$; 荧光激发和发射光谱用 Shimadzu RF 5301PC 型荧光分光光度计在室温下测定, 狭缝(带通)为 3 nm, 加滤光片 UV-35; 荧光寿命由 Edinburgh Analytical Instrument F 900 测定。

1.2 配合物的合成

对叔丁基杯[8]芳烃(LH₈)的合成参考 Gutsche 在碱性条件下杯芳烃的一步合成法^[4]。

高氯酸二甲亚砜(DMSO)和高氯酸 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)简单稀土配合物的合成方法参见文献[5, 6]。

分别向盛有一定量溶剂 DMSO 或 DMF 的 50 mL 圆底烧瓶中加入 0.5 g (0.4 mmol) 对叔丁基杯[8]芳烃, 置于恒温油浴中搅拌均匀, 加入适量的碱, 直至杯[8]芳烃完全溶解, 过滤。再称取 0.8 mmol 的简单稀土配合物, 加入到上述澄清滤液中, 搅拌 2 h 后, 室温静置 72 h, 析出沉淀。抽滤, 用无水乙醚洗涤, 得到粉末状配合物固体。60 °C 下烘干 4 h 后放入真空干燥器中干燥至恒重, 得粉末状的同核杯[8]芳烃

收稿日期: 2004-12-28, 修订日期: 2005-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(20061002, 20461002), 内蒙古自然科学基金(200308020104)资助项目

作者简介: 燕 来, 1977 年生, 内蒙古大学化学化工学院硕士研究生 * 通讯联系人

稀土配合物。

1: 1 掺杂配合物的合成与上述方法类似, 将 Ln (La, Gd, Y) 和 Tb 的简单稀土配合物按等摩尔比加入杯[8]芳烃的溶液中, 其余步骤不变。

2 结果和讨论

2.1 配合物的组成

配合物的 C, H, N 和稀土总量测定结果、理论值以及室

温下对各稀土配合物的摩尔电导测定数据列于表 1 中。由表 1 数据可以推出同核的两个系列配合物的组成分别为: $[\text{RE}_2(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$ 和 $[\text{RE}_2(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$; 1: 1 型掺杂配合物的组成分别为 $[\text{LnTb}(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$ 和 $[\text{LnTb}(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$ (RE= Sm, Eu, Tb, Dy; Ln= La, Gd, Y; LH₂ 为对叔丁基杯[8]芳烃失去 6 个酚羟基氢离子)。各配合物在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMF 溶液中的摩尔电导 (λ_m) 都在 $15 \sim 42 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 表明稀土配合物在 DMF 中的游离离子很少, 均为非电解质。

Table 1 Elemental analysis data and molar conductivity of complexes ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

编号	配合物	C/ %	H/ %	N/ %	RE/ %	λ_m
1	$[\text{Sm}_2(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$	58.37(58.26)	7.58(6.94)		14.36(14.59)	18.68
2	$[\text{Eu}_2(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$	58.84(58.17)	7.52(6.93)		15.02(14.73)	13.96
3	$[\text{Tb}_2(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$	58.05(57.79)	7.45(6.89)		14.98(15.29)	20.28
4	$[\text{Dy}_2(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$	58.22(57.59)	7.03(6.89)		15.82(15.58)	16.08
5	$[\text{LaTb}(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$	58.28(58.35)	7.28(6.95)		14.84(14.47)	25.36
6	$[\text{GdTb}(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$	58.15(57.83)	7.35(6.89)		15.19(15.23)	18.47
7	$[\text{Y Tb}(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$	59.42(59.80)	6.89(7.13)		12.78(12.34)	15.23
8	$[\text{Sm}_2(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$	62.42(62.21)	7.40(7.43)	4.34(4.66)	14.82(14.30)	41.26
9	$[\text{Eu}_2(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$	62.61(62.12)	7.75(7.41)	3.98(4.65)	14.35(14.43)	34.69
10	$[\text{Tb}_2(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$	62.06(61.74)	7.17(7.37)	3.93(4.62)	14.72(14.98)	34.11
11	$[\text{Dy}_2(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$	61.33(61.51)	7.25(7.34)	4.97(4.61)	15.06(15.27)	35.70
12	$[\text{LaTb}(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$	61.68(62.30)	7.38(7.44)	4.32(4.67)	14.49(14.17)	35.44
13	$[\text{GdTb}(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$	62.45(61.76)	7.02(7.37)	4.14(4.63)	15.13(14.92)	39.98
14	$[\text{Y Tb}(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$	63.57(63.82)	7.49(7.62)	5.06(4.78)	12.64(12.08)	34.65

* 括号内为计算值

2.2 差热-热重分析

对不同配体 Tb 的配合物进行了差热-热重分析, 铽的杯[8]芳烃 DMSO 配合物在 92℃ 时开失重, 失重 4.15%, 与一个 DMSO 外界分子的理论值 3.76% 一致; 铽杯[8]芳烃 DMF 配合物在 117℃ 开始失重, 6.54% 的失重百分数与 6.89% 的理论值相符, 表明有两个 DMF 分子处于配合物的外界。含 DMSO 配体的配合物随后在 278 和 432℃ 附近出现两个较强的放热峰, 含 DMF 配体的配合物随后在 281 和 382℃ 附近出现两个较强的放热峰, 并伴有明显失重, 分别系配合物分解和配体的氧化燃烧所致^[7], 此推测与元素分析推测结果一致。

2.3 红外光谱

在 4000~400 cm^{-1} 范围内, 采用 KBr 压片法制样, 测定了配体和各稀土配合物的红外光谱, 红外光谱主要数据及指认结果见表 2。与配体相比, 配合物红外光谱中某些谱带的位置及相对强度都发生了明显的变化, 表明稀土离子与配体之间有键合作用, 形成了配合物。相同配体不同稀土离子的配合物谱图相似, 表明配合物的结构是相似的。游离的酚羟基伸缩振动吸收应在 3590~3610 cm^{-1} , 但由于分子内强的缔合氢键, 使其向低频移动。在对叔丁基杯[8]芳烃的红外光谱^[8]中, 3242 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰归属于酚羟基的缔合峰 ($\nu_{\text{O-H}}$)。形成配合物之后, 羟基伸缩振动的特征吸收峰发生了明显变化。由于对叔丁基杯[8]芳烃中八个酚羟基

部分发生电离, 氧原子与稀土离子配位, 破坏了杯芳烃中的氢键结构, 使得 3242 cm^{-1} 处羟基的缔合峰变弱, 并且向高频方向移动, 出现在 3449~3350 cm^{-1} 之间。在配体的红外光谱中, 苯环的特征吸收出现在 3055 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), 1480 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) 和 871 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) 处; 亚甲基的伸缩振动 ($\nu_{\text{C-H}}$) 特征吸收峰出现在 2904 cm^{-1} 处。在形成配合物后没有明显变化, 表明稀土离子与苯环、亚甲基无直接作用。在 $[\text{RE}_2(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$ 和 $[\text{RE}_2(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$ 的各配合物中, 杯[8]芳烃的八个酚羟基中有六个电离并与稀土离子配位, 在 $[\text{RE}_2(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$ 各配合物的红外光谱中, 1652 cm^{-1} 附近出现了一个尖而强的羰基振动 ($\nu_{\text{C=O}}$) 吸收峰, 相对于 DMF 的羰基振动 (1670 cm^{-1}) 吸收向低波数移动, 说明 DMF 分子通过羰基的氧原子与稀土离子配位。配合物 $[\text{RE}_2(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$ 的各红外光谱中亚砷基的特征吸收 ($\nu_{\text{S=O}}$), 相对于 DMSO (1030 cm^{-1}) 向低波数移动, 在 1020 cm^{-1} 附近出现了一个强的吸收峰, 表明 DMSO 的亚砷基与稀土离子发生配位作用, 氧原子为配位原子。

2.4 核磁共振氢谱

以氘代氯仿为溶剂, 测定了对叔丁基杯[8]芳烃和 Tb³⁺ 配合物的 ¹H NMR 谱。形成配合物后, 配体在 δ 1.18 ppm (ppm: 10^{-6}) 处甲基的氢信号, δ 3.4, δ 4.3 处亚甲基 (ArCH_2Ar) 的氢信号, 以及 δ 7.11 处苯环 (ArH) 的氢信号都

没有发生明显变化,表明苯环、亚甲基没有参与配位。 δ_9 6 处酚羟基氢(ArOH)的峰也没有发生明显位移,但是峰面积有所减小,这与部分酚羟基电离参与配位而仍有未电离羟基的结论一致; $[\text{Tb}_2(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]_2\text{DMF}$ 配合物的 ^1H NMR

谱,于 δ_9 9 附近出现了 N-CH₃ 的甲基氢吸收峰,而配合物 $[\text{Tb}_2(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]$ DMSO 的 ^1H NMR 谱在 δ_2 5 处出现 S-CH₃ 的甲基氢位移^[9],表明 DMF 和 DMSO 参与配位,进一步验证了红外光谱分析的配位情况。

Table 2 Major IR frequencies of the ligand and its complexes (cm^{-1})

编号	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta_{\text{C-H}}(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\nu_{\text{C=C}}(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\nu_{\text{C-H}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{S=O}}$
LH ₈	3 242(s)	3 055(w)	871(w)	1 480(m)	2 904(m)		1 019(s)
1	3 423(w)	3 044(w)	870(w)	1 482(m)	2 907(m)		1 019(s)
2	3 422(w)	3 043(w)	872(w)	1 479(m)	2 906(m)		1 020(s)
3	3 415(w)	3 049(w)	872(w)	1 482(m)	2 905(m)		1 020(s)
4	3 414(w)	3 043(w)	870(w)	1 478(m)	2 905(m)		1 020(s)
5	3 425(w)	3 043(w)	872(w)	1 478(m)	2 905(m)		1 021(s)
6	3 431(w)	3 043(w)	873(w)	1 479(m)	2 905(m)		1 020(s)
7	3 433(w)	3 042(w)	873(w)	1 479(m)	2 905(m)		
8	3 379(w)	3 050(w)	873(w)	1 484(m)	2 903(m)	1 651(s)	
9	3 362(w)	3 049(w)	873(w)	1 483(m)	2 906(m)	1 652(s)	
10	3 382(w)	3 050(w)	873(w)	1 483(m)	2 903(m)	1 652(s)	
11	3 439(w)	3 051(w)	873(w)	1 484(m)	2 906(m)	1 653(s)	
12	3 349(w)	3 046(w)	869(w)	1 480(m)	2 902(m)	1 655(s)	
13	3 355(w)	3 051(w)	873(w)	1 483(m)	2 905(m)	1 653(s)	
14	3 383(w)	3 052(w)	874(w)	1 483(m)	2 904(m)	1 654(s)	

2.5 紫外光谱

以 CHCl_3 为溶剂,在 220~320 nm 范围内,测定了配体和两个系列铽配合物(浓度均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的紫外吸收光谱。结果表明,配体及配合物的紫外吸收峰形及位置相似,最大吸收在 290 nm 附近。290 nm 处的吸收峰属于杯[8]芳烃苯环上 $\pi-\pi^*$ 电子迁移^[10]。表明形成配合物后能量吸收仍以配体杯[8]芳烃为主。

2.6 荧光光谱

室温下测定了所有配合物的荧光光谱,钐(III)、镝(III)配合物的荧光很弱,铽(III)配合物的特征荧光不强,表明配体的三重态能级与三种离子的最低发射能级匹配不是很好。

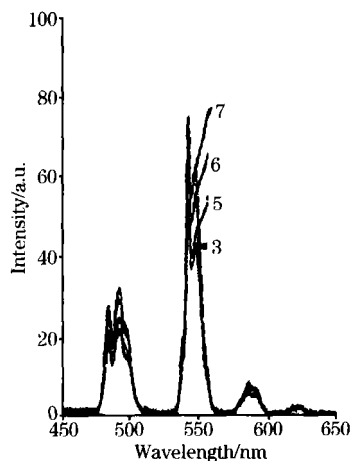


Fig 1 Fluorescence spectra of $[\text{RE}_2(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5] \text{DMSO}$

固定 545 nm 为监测波长,在室温下测得两个系列 Tb 及其掺杂 La, Gd, Y 配合物的最佳激发波长分别为 309 和 324

nm, 并以此作为各系列配合物的激发光源进行测量,其荧光发射光谱显示了 Tb^{3+} 的特征荧光,如图 1 和图 2 所示。

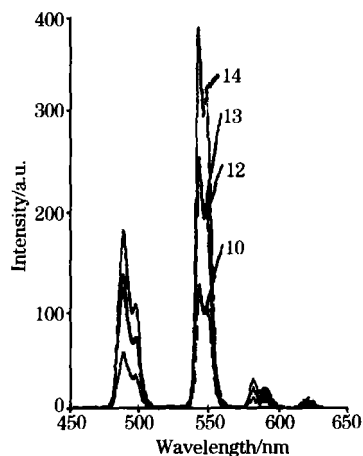


Fig 2 Fluorescence spectra of $[\text{RE}_2(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]_2 \text{DMF}$

(1) 通过对两个系列纯 Tb^{3+} 及其 1:1 型 Ln^{3+} (La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+}) 掺杂配合物的荧光分析比较可以看出:所有 Tb 及其掺杂配合物均发出较强的 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$) 跃迁的特征荧光,且最强峰都位于 545 nm 附近的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁。表明对叔丁基杯[8]芳烃的三重态能级与 Tb^{3+} 的最低激发态能级匹配较好,配体可将其吸收的能量有效传递给 Tb^{3+} 离子,从而使 Tb^{3+} 离子发出较强的特征荧光。

(2) 分析系列配合物的荧光光谱发现,所有的稀土杯[8]芳烃 DMF 配合物发光强度要远比杯[8]芳烃 DMSO 配合物强,表明中性配体的不同对稀土配合物发光性能的影响也不同,可能的原因^[11]是相对于 DMSO, DMF 三重态能级与

Tb³⁺ 的最低激发态能级匹配更好, 能量传递更加有效, 从而使 Tb³⁺ 离子发出较强的特征荧光。

(3) 对比稀土杯[8]芳烃配合物的荧光光谱发现, 铽配合物的⁵D₄ → ⁷F₆ 和⁵D₄ → ⁷F₅ 跃迁峰(分别在 487 和 545 nm 附近)发生分裂, 出现肩峰, 表明 Tb³⁺ 配合物的对称性较低, 即无对称中心^[12]。

2.7 荧光增强作用

比较同系列中同核稀土和掺杂稀土配合物的发射光谱可见, La³⁺ (⁴f₀), Gd³⁺ (⁴f₇), Y³⁺ (⁴f₀) 对 Tb³⁺ (⁴f₈) 的发光有不同程度的敏化作用, 其中 Y³⁺ 的荧光增强作用最大, Gd³⁺ 次之, La³⁺ 最小。与纯铽的 DMSO, DMF 的杯[8]芳烃配合物相比, Y-Tb 掺杂配合物的荧光强度分别增加了 1.5 和 3.1 倍; Gd-Tb 掺杂配合物的荧光强度分别增加了 1.3 和

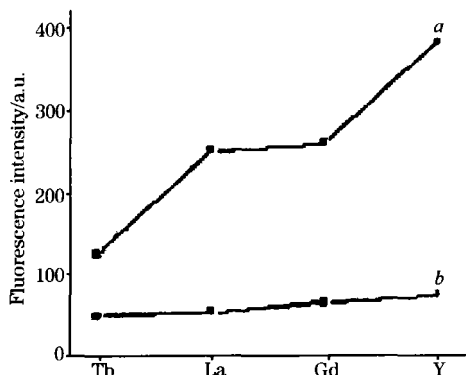


Fig 3 Fluorescence intensity of the complexes

a: [LnTb(LH₂)(DMF)₅]2DMF;

b: [LnTb(LH₂)(DMSO)₅]DMSO

2.0 倍; La-Tb 掺杂配合物的发光强度也分别提高了 1.1 和 2.0 倍。增强作用关系如图 3 所示。

配合物中协同发光效应的存在也说明了掺杂配合物并非简单的等摩尔混合物, 而是形成了新的异多核配合物。这种荧光增强作用可能与荧光惰性掺杂离子影响配合物的结构及分子内能量传递有关。一方面, 由于不发光稀土离子具有稳定的惰性电子结构, 其激发态能级较高, 与其相连配体吸收的能量不会以辐射形式消耗掉。在掺杂稀土配合物中, 不发光离子配合物吸收的能量向发光离子进行传递, 能量传递过程可能是: (LH₂)⁶⁻ → [(LH₂)⁶⁻]^{*} Ln³⁺ → [(LH₂)⁶⁻]^{*} Tb³⁺ → ⁵D₄(Tb³⁺) (Ln= La, Gd, Y; LH₂= 失去 6 个酚羟基的对叔丁基杯[8]芳烃); 另一方面, 掺杂的荧光惰性离子起到稀释 Tb³⁺ 的作用, 这种“包围”减少了 Tb³⁺ 从激发态到中性配体的能量损失, 从而提高了 Tb³⁺ 的发光效率。

2.8 荧光寿命(τ)

以各系列配合物的最佳激发波长为激发光分别测定了部分配合物在 545 nm 处的荧光寿命, 数据列于表 3 中。从表 3 中可以看出: 稀土杯[8]芳烃 DMF 配合物的荧光寿命长于稀土杯[8]芳烃 DMSO 配合物的荧光寿命; 同一系列中, 掺杂配合物的荧光寿命较同核配合物的荧光寿命长。这一规律与配合物荧光强度的变化一致^[13]。

Table 3 Fluorescence lifetime of some complexes

编号	λ _{ex} /nm	λ _{em} /nm	跃迁类型	荧光强度	τ/μs
3	309	545	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	50.7	3.139
5	309	545	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	53.9	3.264
7	309	545	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	74.5	3.377
10	324	545	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	125.4	6.432
14	324	545	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	382.9	6.560

参 考 文 献

- [1] LIU Yu, YOU Chang cheng, et al(刘 育, 尤长城, 等). Supramolecular Chemistry(超分子化学). Tianjin: Nankai University Press(天津: 南开大学出版社), 2001.
- [2] WU Hui xia, XU Li xia, XIN Chi yang, et al(吴惠霞, 徐丽霞, 忻弛洋, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 69.
- [3] WANG Xi gui, WU Hong ying, ZHAO Hui, et al(王喜贵, 吴红英, 赵 慧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 428.
- [4] Gutsche C D, Balram Dhawan, Kuwang Hyun, et al. J. Am. Chem. Soc., 1981, 103: 3782.
- [5] Krishnamurthy V N, Soundararajan S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29: 517.
- [6] Krishnamurthy S S, Soundararajan S. Canadian Journal of Chemistry, 1969, 47: 995.
- [7] YANG Yu xiang, WANG Peng, JIANG Zhong liang, et al(杨宇翔, 王 鹏, 蒋忠良, 等). Rare Earth(稀土), 1998, 19(6): 5.
- [8] MEI Si rong, HE Ji ping, LI Ji an sen, et al(梅素容, 何季平, 李建森, 等). Journal of Wuhan University(Natural Science Edition)(武汉大学学报·理科版), 1998, 44(2): 159.
- [9] ZHAO Tian zeng(赵天增), ^1H -Nuclear Magnetic Resonance Spectra(核磁共振氢谱). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1983.
- [10] HUANG Liang, YU De quan(黄 量, 于德泉). The Application of UV-Vis Spectrum in Organic Chemistry(紫外光谱在有机化学中的应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1988.
- [11] HUANG Chun hui(黄春辉). Coordination Chemistry of Rare Earth(稀土配位化学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1977. 363.
- [12] SU Qiang, WU Yu hua, WANG Hong yan(苏 锵, 吴玉华, 王鸿燕). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 1992, 13(2): 189.
- [13] PAN Li hua, LIU Li ping, DONG Xiang ming, et al(潘利华, 刘莉萍, 董向明, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1988, 16(9): 779.

Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Coordination Compounds of Rare Earth with *p*-Tert Butyl Calix[8] Arene

YAN Lai¹, ZHAO Yong liang^{1*}, ZHAO Feng ying², WANG Ling xuan³, YE Ji an ping³

1. The College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China

2. Department of Fundamental, Inner Mongolia Agriculture University, Hohhot 010019, China

3. Key Laboratory of Photochemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract Fourteen solid coordination compounds of rare earth(Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+} and Ln^{3+} (La^{3+} , Gd^{3+} and Y^{3+})-doped Tb^{3+} with *p*-tert butyl calix[8] arene (LH_8) have been synthesized and characterized. Elemental analysis, rare earth complexometry, ^1H NMR spectra and TG-DTA have been studied. The results suggest that the complexes have the composition of $[\text{RE}_2(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$, $[\text{RE}_2(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$, $[\text{LnTb}(\text{LH}_2)(\text{DMSO})_5]\text{DMSO}$ and $[\text{LnTb}(\text{LH}_2)(\text{DMF})_5]2\text{DMF}$ respectively. Fluorescence spectrum suggests that the Tb^{3+} complexes have characteristic luminescence, and its fluorescence intensity is enhanced after doping with La^{3+} , Gd^{3+} and Y^{3+} . The influence of the doping ions and two neutral ligands (DMSO and DMF) has also been discussed. In addition, the fluorescence lifetime of some complexes has been investigated.

Keywords Terbium complexes; *p*-tert butyl calix[8] arene; Dimethyl sulphoxide; N, N'-dimethylformamide

(Received Dec. 28, 2004; accepted Jun. 6, 2005)

* Corresponding author