

# 杯[8]酮衍生物与镨及铕配合物的合成与表征

杨宇翔<sup>1</sup>, 丁海军<sup>1</sup>, 邵建国<sup>2</sup>, 刘向农<sup>2</sup>

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 扬州大学 化学与化工学院, 江苏 扬州 225002)

**摘要:** 以氯丙酮作为亲电试剂与对叔丁基杯[8]芳烃发生亲电取代反应制得杯[8]酮衍生物, 并进一步合成了杯[8]酮衍生物与稀土镨、铕的固体配合物. 通过元素分析、红外光谱、<sup>13</sup>C核磁共振、X-射线衍射、热谱分析对产物进行了表征. 结果表明, 两种固体配合物均为单核型分子, 每种固体配合物都以 2 个杯[8]酮衍生物配体中的氧原子和中心离子配位, 其中每个酮衍生物配体各以 3 个氧原子参与配位. 另外, 在两种固体配合物中, 3 个 N,N-二甲基甲酰胺分子均以 1 个氮原子和中心离子配位. 此时配位数为 9, 固体配合物呈对称的三冠三角棱柱结构.

**关键词:** 亲电试剂; 杯[8]酮衍生物; 固体配合物; 单核型分子

**中图分类号:** O 614.811; O 614.821

**文献标识码:** A

## Synthesis and Characterization of Complexes of Calix [ 8 ] Arene Ketone Derivative with Praseodymium or Europium

YANG Yuxiang<sup>1</sup>, DING Haijun<sup>1</sup>, SHAO Jianguo<sup>2</sup>, LIU Xiangnong<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

**Abstract:** Calix[8]arene ketone derivative was prepared by using electrophilic reagent chloroacetone and p-tert-butyl phenol through electrophilic substitution reaction. And then the solid complexes of calix[8]arene ketone derivative with Praseodymium or Europium were further synthesized. Elemental analysis, infrared spectra, <sup>13</sup>CNMR, XRD and thermal spectra were used to characterize the products. The results show that two kinds of the solid complexes are mononuclear molecules, central rare earth metal ions are coordinated by six oxygen atoms from two calix [ 8 ] arene ketone derivative and three nitrogen atoms from three N,N-

Dimethylformamide molecules, leading to formation of nine-coordinated solid complexes with symmetrical tricapped trigonal prism structure.

**Key words:** electrophilic reagent; calix [ 8 ] arene ketone derivative; solid complexes; mononuclear molecule

杯芳烃是由苯酚和甲醛在酚羟基邻位缩合而成的一类大环化合物, 因其分子结构与希腊圣杯相似, 故此得名. 由于杯芳烃是一类具有独特空穴结构的大环化合物, 其孔穴的大小可根据反应条件的不同而调节成杯[*n*]芳烃(*n* = 4, 6, 8), 它是继冠醚和环糊精之后的第三代主体化合物分子. 杯芳烃的空穴可接纳客体分子或离子从而形成主客体配合物或包合物, 它亦可和稀土离子形成具有特殊功能的配合物<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>. 本文合成了杯[8]酮衍生物与稀土镨、铕的固体配合物, 并通过元素分析、红外光谱、<sup>13</sup>C核磁共振、X-射线衍射、热谱分析对固体配合物的配位性质进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Nicolet 5DXC 型红外傅里叶光谱仪(美国), 溴化钾 KBr 压片, 检测的波数范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>; PERKIN-ELMER 240C 型元素分析仪(美国); BRUKER (AMX-400) 质子核磁共振谱仪(德国)(溶剂为氘代氯仿; TMS 作内标); Rigaku D/max-2550 VB/PC 转靶型 X 射线衍射仪; RIGAKU 热谱分析仪(日本).

收稿日期: 2010-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(20971043); 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室项目

第一作者: 杨宇翔(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为纳米材料及配位化学. E-mail: yxyang@ecust.edu.cn

实验中所用试剂均为分析纯试剂,所用水溶液均由二次蒸馏水配成.

### 1.2 对叔丁基杯[8]芳烃的合成

参照文献[3-4],在装有油水分离器的 500 mL 三口烧瓶中加入 20 g 对叔丁基苯酚、7 g 多聚甲醛、0.4 mL 氢氧化钠溶液( $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )和 120 mL 二甲苯,在氮气保护下搅拌,缓慢加热 1.5 h 至回流.再回流反应 4 h,冷却至室温,过滤.滤饼依次用甲苯、石油醚、丙酮和水洗涤,并干燥.干燥后的样品用氯仿重结晶,得到产品 14.2 g,产率 66.3%,熔点  $410 \sim 411^\circ\text{C}$ ,与文献值一致<sup>[3]</sup>.

### 1.3 杯[8]酮衍生物的合成

参照文献[5],用氯丙酮作为亲电试剂和碘化钠在丙酮中进行卤素的交换反应,从而使  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ —基团进一步取代了杯[8]芳烃中羟基上的氢,最终得到产物,其结构如图 1 所示.

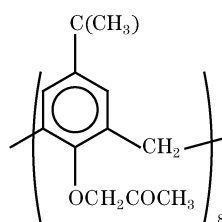


图 1 杯[8]酮衍生物的结构

Fig.1 Structure of calix [8] arene ketone derivative

具体实验合成步骤如下:7 g NaI(0.05 mol)和 3.7 mL 氯丙酮(0.05 mol)加入 35 mL 经  $\text{K}_2\text{CO}_3$  干燥的丙酮中搅拌 20 min,再加入 7.27 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.05 mol)和 4 g 杯[8]芳烃(0.003 mol),并加入 250 mL 经  $\text{K}_2\text{CO}_3$  干燥过的丙酮,混合物在氮气氛下搅拌回流 54 h.冷却后过滤,所得滤液蒸发、结晶.用二氯甲

烷溶解,经  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液洗涤,减压蒸发除去溶剂,所得粗产品用丙酮重结晶后得到产物 3.2 g,产率 59.6%,熔点  $242 \sim 244^\circ\text{C}$ .

### 1.4 固体配合物的制备

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$  及  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$  的制备:按文献[6]的方法,用  $\text{HNO}_3$  溶液(1:1)分别将 0.8 g  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 0.9 g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶解,蒸掉少量水后得到镨及铕的水合硝酸盐晶体.再分别将两种晶体干燥后溶于甲醇,在振荡条件下向溶液中加入稍过量的 DMSO.反应放热,放置冷却后得到两种沉淀,分别将此两种沉淀过滤后用苯洗涤、 $\text{P}_2\text{O}_5$  真空干燥、甲醇重结晶,最终分别得到产物  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$  及  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$ .

固体配合物的制备:在常压下,将 0.5 g 杯[8]酮衍生物与 0.2 g 碳酸钾混合物加入到 3.6 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中.在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌使固体溶解,过滤掉过量的碳酸钾,向滤液中加入 0.20 g  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$  或 0.2 g  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$ ,溶解后分别放置 72 h,产生大量的固体不溶物,经过滤后用 N,N-二甲基甲酰胺重结晶,得到固体配合物  $\{\text{Pr} \cdot 2[\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH}$  0.37 g,产率为 30.8%或固体配合物  $\{\text{Eu} \cdot 2[\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.41 g,产率为 34.2%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 元素分析结果

杯[8]酮衍生物(简写成  $\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8$ )及其固体配合物的元素含量用 PERKIN-ELMEL 240C 型元素分析仪(美国)测定,其结果如表 1 所示.

表 1 杯[8]酮衍生物固体配合物的元素分析数据(质量分数)

Tab.1 Elemental analysis results of calix [8] arene ketone derivative and the solid complexes

编号	化合物	$w(\text{C})/\%$		$w(\text{H})/\%$		$w(\text{N})/\%$		$w(\text{Pr, Eu})/\%$	
		测量值	计算值	测量值	计算值	测量值	计算值	测量值	计算值
1	$\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8$	75.17	77.06	8.20	8.26				
2	$\{\text{Pr} \cdot [\text{L}(\text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH}$	71.65	71.71	7.99	8.00	1.21	1.08	3.56	3.62
3	$\{\text{Eu} \cdot [\text{L}(\text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70.38	70.86	7.99	8.01	1.18	1.06	4.23	3.85

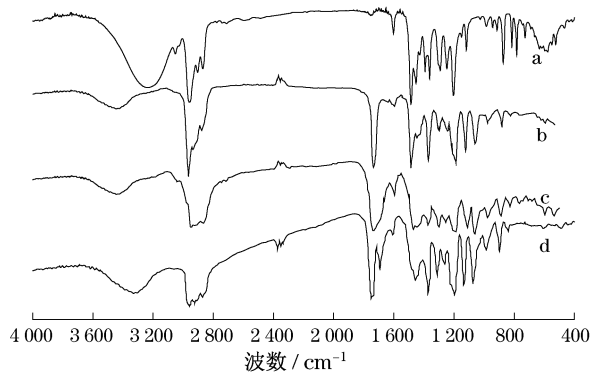
杯[8]酮衍生物  $\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8$  的分子式为  $\text{C}_{112}\text{H}_{144}\text{O}_{16}$ .由表 1 的元素分析结果可知,杯[8]酮衍生物及其固体配合物的元素含量测定值与理论值基本一致.

### 2.2 红外光谱的测定

对叔丁基杯[8]芳烃、杯[8]酮衍生物及其固体配合物的红外光谱如图 2 所示.

由图 2 可知,在对叔丁基杯[8]芳烃的红外光谱中,  $3233.6 \text{ cm}^{-1}$  处宽而强的峰为叔丁基杯[8]芳烃羟基的缔合  $\gamma_{\text{O-H}}$  峰,  $2900 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$  处的峰位为

$\gamma_{\text{Ar-H}}$ 峰,  $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为苯环中  $\gamma_{\text{C=C}}$ 峰;  $1\,230\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰为  $\delta_{\text{C-H}}$ 峰,  $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰为  $\delta_{\text{-C(CH}_3)_3}$ 峰.



a—对叔丁基杯[8]芳烃; b— $\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8$ ;  
c— $\{\text{Pr} \cdot 2[\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH}$ ;  
d— $\{\text{Eu} \cdot 2[\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
图2 杯[8]酮衍生物及其固体配合物的红外光谱  
Fig.2 Infrared spectrum of calix [8] arene ketone derivative and the solid complexes

在杯[8]酮衍生物中,在  $1\,180.5$ ,  $1\,117.2$ ,  $1\,053.9\text{ cm}^{-1}$ 处出现的新的谱峰为  $\text{ArOCH}_2$ —基团的峰位,这表明对叔丁基杯[8]芳烃羟基上的氢已经被  $\text{CH}_3\text{COCH}_2$ —基团取代,因而  $3\,230\text{ cm}^{-1}$ 处的缔合  $\gamma_{\text{O-H}}$ 峰消失.而在  $3\,450.5\text{ cm}^{-1}$ 处存在的弱的宽峰说明样品中存在少量的湿气<sup>[7]</sup>.在  $1\,721.9\text{ cm}^{-1}$ 处的尖锐峰为  $\text{C}=\text{O}$ 取代基的特征吸收峰.

当杯[8]酮衍生物与稀土镧、铕形成固体配合物时,位于  $1\,180.5$ ,  $1\,118.7$  以及  $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 的  $\gamma_{\text{ArOCH}_2}$ —峰位分别移至  $1\,187$ ,  $1\,110$  和  $1\,060\text{ cm}^{-1}$ 处.这说明镧、铕分别与  $\text{ArOCH}_2$ —基团中的氧作用,形成配位键.原来杯[8]酮衍生物中  $3\,450.5\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别移至  $3\,442.9$ ,  $3\,329.3\text{ cm}^{-1}$ 处.

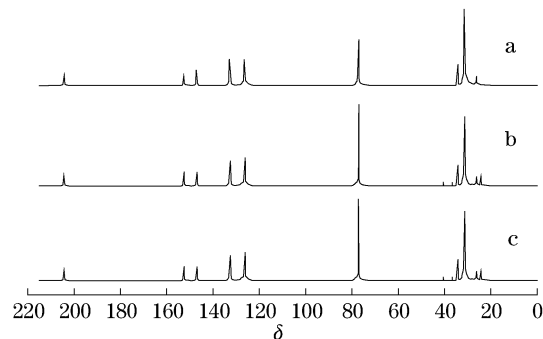
### 2.3 $^{13}\text{C}$ 核磁共振谱

杯[8]酮衍生物及其固体配合物的  $^{13}\text{C}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ )测定结果见图3.

杯[8]酮衍生物的  $^{13}\text{C}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  为  $204.3$  (14%,  $\text{C}=\text{O}$ ),  $152$  (25%, Ar),  $141$  (100%, Ar),  $132.4$  (36%, Ar),  $126.0$  (34%, Ar);  $76.9$  (57%) 和  $34.1$  (28%) 处2个峰,分别对应于  $\text{OCH}_2$  和  $\text{CH}_3\text{CO}$ 基团;  $30.6$  (100%,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ),  $26$  (17.5,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

当杯[8]酮衍生物与镧、铕形成配合物后,位于  $204.3$  (14%,  $\text{C}=\text{O}$ ),  $152.4$  (13%, Ar),  $146.7$  (21%, Ar),  $132.4$  (36%, Ar),  $126.0$  (34%, Ar) 等5个峰基本没有改变.位于  $76.9$  处的  $\text{OCH}_2$  峰位置不变,但峰

强度增加至100%,这表明  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  与酮衍生物  $\text{OCH}_2$  中的氧发生配位,生成杯[8]酮衍生物的固体配合物.位于  $34.1$ ,  $30.6$  和  $26.0$  处的3个峰位置基本不变,但峰强度略有减少,这表明杯[8]酮衍生物与  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  发生配位的位置均不在  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  等3个基团上.另外,在  $40.8$  (8%) 以及  $36.7$  (8%) 处出现2个新的峰位,此为 DMF 位移峰,这说明 DMF 同时也和  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  发生了配位,由于2个峰位置很相近,因此只有一种配位情况.



a— $\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8$ ; b— $\{\text{Pr} \cdot 2[\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH}$ ;  
c— $\{\text{Eu} \cdot 2[\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

图3 杯[8]酮衍生物及固体配合物的  $^{13}\text{C}$ 核磁共振谱  
Fig.3  $^{13}\text{C}$ NMR of calix [8] arene ketone derivative and the solid complexes

### 2.4 X-射线衍射分析

杯[8]酮衍生物及其固体配合物的 X 射线粉末衍射图谱见图4,并用 Ritveld 程序对 XRD(X 射线衍射)数据进行了指标化计算,结果见表2.

从 X 射线粉末衍射的数据指标化的结果来看,配合物的晶面间距的计算值与实验值非常接近,因此所合成的配合物均为单一相的化合物.其中  $\{\text{Pr} \cdot 2[\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH}$  为单斜晶系,其参数分别为  $a = 1.228\text{ nm}$ ,  $b = 1.214\text{ nm}$ ,  $c = 1.632\text{ nm}$ ,  $\beta = 97.45^\circ$ ;  $\{\text{Eu} \cdot 2[\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  也属于单斜晶系,其参数分别为  $a = 1.100\text{ nm}$ ,  $b = 1.197\text{ nm}$ ,  $c = 1.687\text{ nm}$ ,  $\beta = 100.9^\circ$ .  $\{\text{Pr} \cdot 2[\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH}$  与  $\{\text{Eu} \cdot 2[\text{L}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_8] \cdot 3\text{DMF}\} \cdot 3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的晶胞参数略有不同,这可能是由于两种配合物的中心离子与配体所形成的配位键不同所致.

### 2.5 热谱分析

杯[8]酮衍生物及其固体配合物的热谱分析情况如图5所示.

由图5可知,对叔丁基杯[8]芳烃在  $379.6^\circ\text{C}$  前无明显失重,当温度达到  $386.5^\circ\text{C}$  时开始氧化分解,在

542.3 ℃时分解完成. 杯[8]酮衍生物在489.9 ℃逐渐失重,581.5 ℃有较大失重,表明此时分解基本完成.

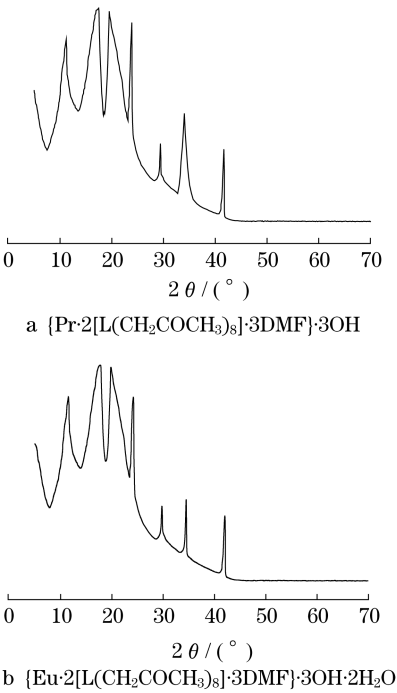


图 4 固体配合物的 X 射线衍射图  
Fig.4 XRD patterns of the solid complexes

表 2 固体配合物的 X 射线粉末衍射数据及计算结果  
Tab.2 Experimental data and the calculated results for powder x-ray diffraction

{Pr · 2[L(CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] · 3DMF} · 3OH						
2θ/(°)	D	D <sub>0</sub>	晶向指数			I/%
			h	k	l	
11.206	7.896	7.889	1	1	-1	89.9
17.458	5.061	5.075	1	2	1	100.0
19.357	4.587	4.581	2	0	2	99.3
23.884	3.721	3.722	1	2	3	95.4
29.408	3.034	3.034	0	4	0	56.3
34.035	2.633	2.632	0	1	-6	66.0
41.674	2.166	2.165	1	3	6	54.5

{Eu · 2[L(CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] · 3DMF} · 3OH · 2H <sub>2</sub> O						
2θ/(°)	D	D <sub>0</sub>	晶向指数			I/%
			h	k	l	
11.558	7.652	7.649	1	1	-1	90.0
17.81	4.975	4.976	2	0	-2	100.0
19.709	4.511	4.501	2	1	1	99.1
24.236	3.665	3.669	3	0	-1	91.0
29.76	2.998	2.999	2	1	-5	56.3
34.508	2.589	2.597	4	0	1	58.0
42.027	2.148	2.148	2	5	1	54.5

注:  $D$  为计算值;  $D_0$  为实验值;  $I$  为衍射峰的强度与最高衍射峰强度的比值.

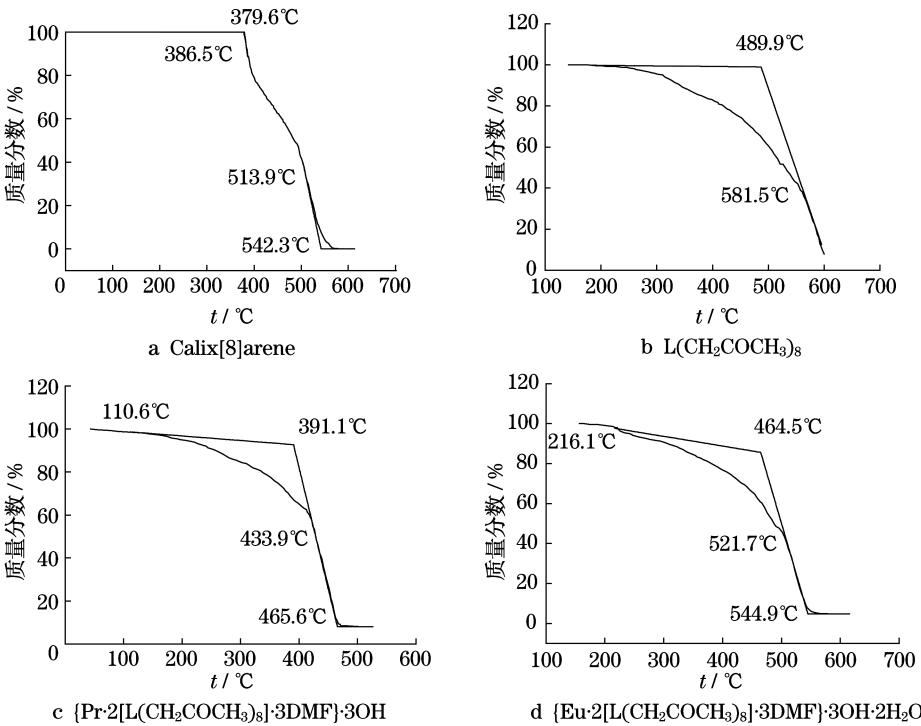


图 5 杯[8]酮衍生物及其固体配合物的热重分析谱图  
Fig.5 Thermal spectrum of calix [8] arene ketone derivative and the solid complexes  
杯 [ 8 ] 酮 衍 生 物 与 镨 的 配 合 物 { Pr · 2 [ L ( CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] · 3DMF } · 3OH 在 110.6 ℃ 有

1.35%的失重,此为配合物外界的3个羟基.由计算可知,当该配合物的外界存在3个羟基时,与此条件恰好相符.在391.1℃该配合物逐渐失重,在465.5℃时有较大失重(失重91.9%),此时固体配合物已完全氧化分解,灼烧残渣为8.05%,可能是镧的氧化物.杯[8]酮衍生物与铕的配合物热重曲线与镧非常相似,该配合物在216.1℃时有2.28%的失重,此为配合物外界的2个结合水和3个羟基.在544.9℃有较大失重(失重95.1%),灼烧残渣为4.83%,为铕的氧化物.

## 2.6 固体配合物的结构分析

由以上的热谱分析数据以及元素分析数据可推算出中心离子、 $L(CH_2COCH_3)_8$ 以及DMF三者物质的量之比为1:2:3.因而两种杯[8]酮衍生物的固体配合物均为单核型,它们的结构分别为 $\{Pr \cdot 2[L(CH_2COCH_3)_8] \cdot 3DMF\} \cdot 3OH$ 、 $\{Eu \cdot 2[L(CH_2COCH_3)_8] \cdot 3DMF\} \cdot 3OH \cdot 2H_2O$ .两种杯[8]酮衍生物的固体配合物均以2个酮衍生物配体 $L(CH_2COCH_3)_8$ 中的氧原子和中心原子 $Pr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 配位,形成夹心型配合物.由于中心离子镧、铕电子结构分别为 $4f^2 6s^0$ 、 $4f^6 6s^0$ ,4f难以参与成键,所以 $Pr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 分别以6s、6p、5d轨道参与成键,此时总轨道数为9,其配位数可能为8或9<sup>[8]</sup>.由于形成夹心型配合物,每个固体配合物中的2个酮衍生物配体各以3个氧原子配位.另外,在配合物中,3个DMF溶剂分子均以1个氮原子和中心离子 $Pr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 配位,此时总配位数为9,形成对称的三冠三角棱柱结构,见图6,符合多面体配合物等距和等电荷原则<sup>[8]</sup>.

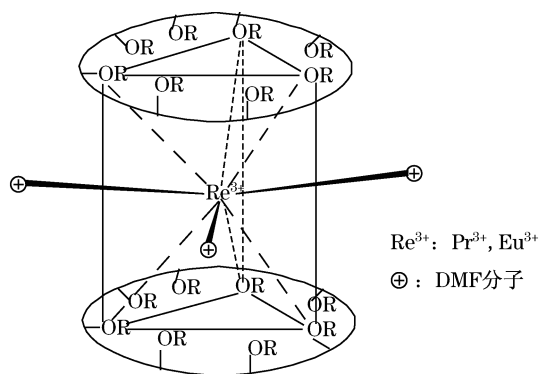


图6 杯[8]酮衍生物固体配合物的分子结构  
Fig.6 Structure of the solid complexes

## 3 结语

本文合成了杯[8]酮衍生物与镧、铕的固体配合

物.通过元素分析、红外光谱、 $^{13}C$ 核磁共振、X-射线衍射、热谱分析表征了配合物的结构.结果表明,两种杯[8]酮衍生物的固体配合物均为单核型,它们的结构分别为 $\{Pr \cdot 2[L(CH_2COCH_3)_8] \cdot 3DMF\} \cdot 3OH$ 、 $\{Eu \cdot 2[L(CH_2COCH_3)_8] \cdot 3DMF\} \cdot 3OH \cdot 2H_2O$ .两种杯[8]酮衍生物的固体配合物均以2个酮衍生物配体 $L(CH_2COCH_3)_8$ 中的3个氧原子和中心离子 $Pr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 配位,3个DMF溶剂分子均以1个氮原子和中心离子 $Pr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 配位.此时总配位数为9,固体配合物呈对称的三冠三角棱柱结构.

## 参考文献:

- [1] 申凤善,彭军,孔育梅.对叔丁基杯芳烃与稀土配合物的合成表征及抑菌活性[J].分子科学学报,2006,22(5):312.  
SHEN Fengshan, PENG Jun, KONG Yumei. Synthesis, characterization and antibacterial activity of p-t-butyl calyx[n] ( $n = 6, 8$ ) arene lanthanide complexes[J]. Journal of Molecular Science, 2006, 22(5): 312.
- [2] 燕来,赵永亮,赵凤英,等.对叔丁基杯[8]芳烃稀土配合物的合成、表征及荧光研究[J].光谱学与光谱分析,2006,26(5):928.  
YAN Lai, ZHAO Yongliang, ZHAO Fengying, et al. Synthesis, characterization and luminescence properties of coordination compounds of rare earth with p-tert-butyl-calix [8] arene[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(5): 928.
- [3] Gutsche C D, Dhawan B, No K H, et al. Calixarenes 4 the synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol [J]. J Am Chem Soc, 1981, 103 (13): 3782.
- [4] 冯亚青,洪学传,李熙凤,等.杯芳烃的合成及其在聚丙烯中的抗热氧性能研究[J].塑料工业,2000,28(1):32.  
FENG Yaqing, HONG Xuechuan, LI Xifeng, et al. Studies on synthesis and anti-thermal oxidative properties of calixarenes for PP[J]. China Plastics Industry, 2000, 28(1): 32.
- [5] Francoise Arnaud-Neu, Elizabeth M Collins, Mary Deasy, et al. Synthesis, x-ray crystal structures, and cation-binding properties of alkyl calixaryl esters and ketones, a new family of macrocyclic molecular receptors[J]. J Am Chem Soc, 1989, 111(23): 8681.
- [6] Harrowfield J M, Ogden M L, White A H, et al. A structural comparison of europium and calcium complexes of a ditopic calixarene[J]. J Chem Soc Dalton Trans. 1991: 2153.
- [7] 吴世晖,周景尧.中级有机化学实验[M].北京:高等教育出版社,1987:47.  
WU Shihui, ZHOU Jingyao. Intermediate organic chemical experiment[M]. Beijing: Higher Education Press, 1987: 47.
- [8] 徐光宪.稀土[M].北京:冶金工业出版社,1995:92-106.  
XU Guangxian. Rare earth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 92-106.