

含咔唑基团联吡啶衍生物为中性配体的铕配合物的合成和发光性质研究

朱玉成 李红岩 徐秋蕾 陶云梅 王 栋 郑佑轩* 左景林

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京微结构国家实验室(筹), 南京 210093)

摘要: 以 2,2'-联吡啶(L1)为基础, 合成了 5,5'-二溴-2,2'-联吡啶(L2), 5-咔唑-5'-溴-2,2'-联吡啶(L3), 5,5'-二咔唑-2,2'-联吡啶(L4) 3 个 *N,N*-双齿配体, 然后以二苯甲酰甲烷(DBM)作为第一配体合成了这 4 种配体相应的铕配合物。在 387 nm 激发条件下, 配合物都表现出非常强的铕离子 $^5D_0-^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) 的特征发射。引入咔唑基团后, 不仅扩大了配合物吸收光能的范围、增强了配合物的吸收强度, 而且提高了配合物的光致发光性能。

关键词: 咔唑; 铕配合物; 荧光

中图分类号: O614.33·8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1491-06

Synthesis and Luminescence Properties of Europium(III) Complexes Based on Bipyridine Derivatives with Carbazole Moieties

ZHU Yu-Cheng LI Hong-Yan XU Qiu-Lei TAO Yun-Mei

WANG Dong ZHENG You-Xuan* ZUO Jing-Lin

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing National Laboratory of Microstructures, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Three *N,N*-bidentate ligands, 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (L2) and two carbazole containing ligands of 5-bromo-5'-carbazolyl-2,2'-bipyridine (L3), 5,5'-dicarbazolyl-2,2'-bipyridine (L4) have been successfully synthesized based on 2,2'-bipyridine (L1). Employing dibenzoylmethane (DBM) and L1-L4 as the sensitizing ligands, a series of europium(III) complexes (Eu(DBM)₃L1-Eu(DBM)₃L4) have been obtained. All the europium(III) complexes show bright red characteristic emission of Eu(III) $^5D_0-^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) under the excitation wavelength at 387 nm. The introduction of carbazole moieties improves the UV-Vis absorption and luminescence intensities of the europium(III) complexes.

Key words: carbazole; europium complexes; luminescence

近年来,有机电致发光显示以其低能耗、低成本、广视角、高亮度、大面积、发光范围宽等特点,越来越引人注目。由于稀土配合物是 *f-f* 电子发射,而且具有较窄的发射谱带(较好的色纯度)、宽阔的发光范围(近紫外至近红外)和可能较高的电致发光效率(理论效率上限为 100%)^[1-2],是一种很有研究前途

的有机电致发光器件(OLEDs)发光层材料。

目前基于稀土配合物的电致发光器件在性能上不及其他小分子和聚合物为发光材料的电致发光器件,主要是因为稀土配合物的载流子传输性能和成膜性较差,器件的稳定性和发光效率没有得到根本的改善^[3]。为了提高载流子传输性能,常用的

收稿日期:2011-03-23。收修改稿日期:2011-05-10。

国家自然科学基金(No.20971067, 21021062), 国家重大研究计划(No.2007CB925103, No.2011CB808704)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yxzheng@nju.edu.cn

方法是把稀土配合物掺杂在具有良好性能的主体材料中,但是这种方法会导致器件制备工作过程中的相分离,从而影响器件的性能和寿命^[4-5]。而另一种更有效的方法则是对稀土配合物中的配体进行合理的修饰,引入具有较高载流子传输性能的功能基团如咔唑(空穴)、噻二唑(电子传输),在分子内部对配合物的光电性能进行调控,优化材料^[6-7]。如美国的 Bazan^[8]首先把咔唑基团引入到 β -二酮配体中获得较好的效果,提高了 OLEDs 的效率,美国加州大学的 Zheng 等^[9]将 1,3,4-噻二唑基团引入到乙酰丙酮中并合成了三元配合物,在含有 2 个结晶水的情况下制备的器件亮度达到 $550 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。研究表明通过化学手段对配合物进行修饰改性对提高配合物本身的光电性能以及器件的亮度和效率都有重要的作用。

稀土铕配合物的发射主要来自铕离子的 5D_0 - 7F_J ($J=0,1,2,3,4$) 的特征发射,主要的发射峰位几乎不因配体的改变而位移(613 nm 左右),是非常有应用前景的红色发光材料,在 OLEDs 研究中有很多的应用^[1-2,4,6,8]。本文将咔唑基团引入到 2,2'-联吡啶中,合成了 5-咔唑-5'-溴-2,2'-联吡啶(L3),5,5'-二咔唑-2,2'-联吡啶(L4)2 个配体,并合成了 4 个铕配合物,研究了它们的吸收和光谱性质,并讨论了咔唑基团的作用。本文中合成的铕配合物的分子结构如图 1 所示。

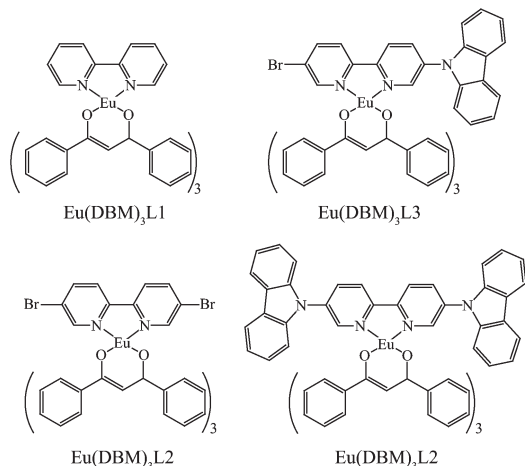


图 1 本文中合成的铕配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular formula of the europium complexes synthesized in this article

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

咔唑,2,2'-联吡啶分别购自中国远航试剂厂

(上海),国药集团化学试剂有限公司。1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)嘧啶二酮(DMPU),二苯甲酰甲烷(DBM)从 Aldrich 公司购买,使用前未进行纯化。红外光谱在 Vector22 Bruker 光谱仪 ($400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$)上检测,用 KBr 压片;核磁数据在 Bruker AM 500 光谱仪上测定;元素分析在 PerkinElmer 240C 元素分析仪上测得。吸收光谱和发射光谱分别在 UV-3100 光谱仪上和以氙灯为光源在 Hitachi F4600 光谱仪上测定。

1.2 配体和配合物的合成

5,5'-二溴-2,2'-联吡啶(L2)根据已发表的文献合成^[10]。

1.2.1 5-咔唑-5'-溴-2,2'-联吡啶(L3)的合成

在反应釜中,将咔唑(1.5698 g,5 mmol)、5,5'-二溴-2,2'-联吡啶 (L2)(0.8361 g,5 mmol)、碘化亚铜(0.0952 g,0.5 mmol)、18-冠-6(0.044 g,0.165 mmol)、碳酸钾(1.3821 g,10 mmol)和 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶二酮(DMPU)(0.17 mL)混合,充入氮气后,在 205°C 下加热 11 h。冷却至室温后,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液浸泡,沉淀过滤,用氨水、水洗涤,用二氯甲烷和正己烷(体积比为 2:1)柱层析提纯,得白色固体 5-咔唑-5'-溴-2,2'-联吡啶(0.8577 g,产率:43%)。m.p.: $276 \sim 277^\circ\text{C}$ 。IR(KBr, cm^{-1}):3 052,3 049,3 048,1 624,1 593,1 543,1 497,1 478,1 452,832,737,717。 ${}^1\text{H}$ NMR(CDCl_3 ,500 MHz,ppm): $\delta=9.025(\text{s}, 2\text{H}), 8.817(\text{t}, 2\text{H}, J=10 \text{ Hz}), 8.608(\text{d}, 1\text{H}, J=8 \text{ Hz}), 8.187(\text{m}, 2\text{H}), 8.110(\text{d}, 1\text{H}, J=9.5 \text{ Hz}), 7.497 \sim 7.457(\text{m}, 4\text{H}), 7.371(\text{t}, 2\text{H}, J=6.8 \text{ Hz})$ 。 $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Br}$ (400.2776) Anal.: Found. (Calcd., %):C 66.11 (66.01),H 3.73 (3.53),N 10.45(10.50)。

1.2.2 5,5'-二咔唑-2,2'-联吡啶(L4)的合成

在反应釜中,将咔唑(1.5049 g,9 mmol)、5,5'-二溴-2,2'-联吡啶 (L2)(0.9419 g,3 mmol)、碘化亚铜(0.1143 g,0.6 mmol)、18-冠-6(0.053 g,0.2 mmol)、碳酸钾(2.4878 g,18 mmol)和 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶二酮(DMPU)(0.2 mL)混合,充入氮气后,在 235°C 下加热 38 h。冷却至室温后,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液浸泡,沉淀过滤,用氨水、水洗涤,用二氯甲烷和正己烷(体积比为 1:1)柱层析提纯,得浅黄色固体 5,5'-二咔唑-2,2'-联吡啶(0.5257 g,产率:36%)。IR(KBr, cm^{-1}):3 052,3 049,3 048,1 620,1 594,1 545,1 490,1 467,1 447,746,720。 ${}^1\text{H}$ NMR(CDCl_3 ,500 MHz,ppm): $\delta=9.048(\text{d}, 2\text{H}, J=2 \text{ Hz}), 8.807(\text{d}, 2\text{H},$

$J=8$ Hz), 8.214(d, 4H, $J=8$ Hz), 8.150(m, 2H), 7.545~7.491(m, 8H), 7.387(t, 4H, $J=7.5$ Hz)。C₃₄H₂₂N₄(486.575 8)
Anal.: Found. (Calcd., %): C 83.91(83.93), H 4.65(4.56), N 11.54(11.51)。

1.2.3 铕配合物的合成

DBM(3 mmol)和配体(1 mmol)溶解于乙醇和二氯甲烷的混合溶剂中(体积比为 1:1),用适量 NaOH 的水溶液调 pH 接近 8。搅拌 30 min 后,配制 EuCl₃·6H₂O(0.1 mmol)的乙醇溶液(约 3 mL),逐滴加入其中。该溶液在 70 °C 搅拌 5 h,然后冷却至室温。所得固体用乙醇重结晶,用水和乙醚各洗涤 2 次,干燥,得到纯 Eu(DBM)₃L(L=L1, L2, L3, L4)配合物。

Eu(DBM)₃L1 产率:56%, m.p.: 213~215 °C。C₅₅H₄₁N₂O₆Eu (977.89) Anal.: Found. (Calcd., %): C 67.54 (67.55), H 4.21(4.19), N 2.87(2.86); IR(KBr, cm⁻¹): 3 054, 3 048, 1 598, 1 550, 1 515, 1 465, 1 409, 757, 749, 720, 686, 606, 508。

Eu(DBM)₃L2 产率:56%, m.p.: 231~234 °C。C₅₅H₃₉N₂O₆Br₂Eu (1 135.68) Anal.: Found. (Calcd., %): C 58.12 (58.17), 3.41 (3.46), 2.49 (2.47); IR(KBr, cm⁻¹): 3 065, 1 596, 1 549, 1 516, 1 453, 1 409, 823, 759, 749, 725, 692, 603, 514。

Eu(DBM)₃L3 产率:25%, m.p.: 271~275 °C。C₆₇H₄₇N₃BrEu (1 221.97) Anal.: Found. (Calcd., %): C 65.71 (65.85), H 3.97(3.88), N 3.47(3.44); IR(KBr, cm⁻¹): 3 054, 1 597, 1 548, 1 518, 1 454, 1 408, 836, 745, 719, 689, 607, 512。

Eu(DBM)₃L4 产率:55%, m.p.: 273~275 °C。C₇₉H₂₂N₂O₆Eu (1 308.27) Anal.: Found. (Calcd., %): C 72.51 (72.53), H 4.24 (4.24), N 4.26 (4.28); IR(KBr, cm⁻¹):

3 052, 1 598, 1 549, 1 517, 1 453, 1 408, 840, 745, 717, 687, 607, 510。

2 结果与讨论

2.1 铕配合物的红外光谱

4 个系列稀土二苯甲酰甲烷 2,2'-联吡啶配合物的红外光谱相似,说明他们之间具有相似的结构。配体 HDBM 的 2 个羰基通过分子内氢键形成六元螯环,只有 1 个位于 1 602 cm⁻¹ 处的烯醇式振动峰,而在配合物中羰基的伸缩振动峰稍有红移(1 596~1 598 cm⁻¹),并出现了位于 1 515~1 518 cm⁻¹ 的 C=C 伸缩振动强吸收峰,这是烯醇式配位的特征^[11]。在配合物低波数出现了 2 个较强的新峰,603~607 cm⁻¹ 处为 Eu-N 振动峰,表明 2,2'-联吡啶与 Eu³⁺ 发生了配位,508~510 cm⁻¹ 处为 Eu-O 振动峰,说明稀土离子与 DBM 的 2 个 O 原子同时配位,形成六元螯环^[12]。配体 L1~L4 在 1 620~1 650 cm⁻¹ 处为 C=C 伸缩振动峰,在 1 578~1 594 cm⁻¹ 为 C=N 伸缩振动峰,L1~L4 与稀土离子形成配合物后,C=C 向低波数移动了 37 cm⁻¹ 左右与 DBM 的 C=O 合并并在 1 596~1 598 cm⁻¹,C=N 向低波数移动了 50 cm⁻¹ 左右,与 Carbazole 的 C=C 合并并在 1 548~1 550 cm⁻¹,说明 2,2'-联吡啶的 2 个氮原子与 Eu³⁺ 呈双齿配位形成螯环物^[13]。所有这些表明,配体 HDBM 和 2,2'-联吡啶与 Eu³⁺ 离子发生了配位形成了设定的配合物。

2.2 铕配合物的紫外可见吸收性质

属于 $f-f$ 跃迁禁阻的三价稀土离子在紫外光区的吸光系数很小,因此稀土配合物主要是配体在紫外光区产生吸收。图 2 显示了配体 L1~L4, 咔唑, HDBM 和配合物 Eu(DBM)₃L1~L4 在 CH₂Cl₂ 溶液、相

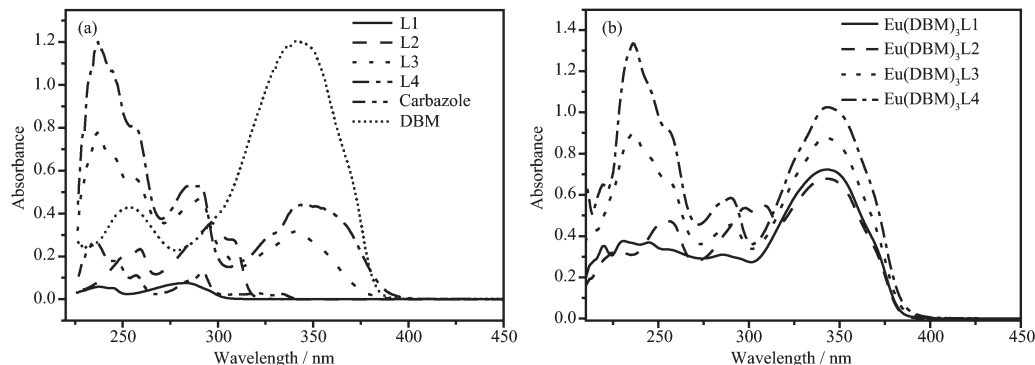


图2 室温下,配体 L1~L4, 咔唑, DBM(图 2a)以及配合物 Eu(DBM)₃L1~L4(图 2b)在 CH₂Cl₂ 溶液中的紫外-可见吸收光谱,浓度均为 1.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹

Fig.2 Absorption spectra of (a): ligands L1~L4, carbazole and DBM; (b): europium complexes Eu(DBM)₃L1~L4 in CH₂Cl₂ solution at room temperature with the same concentration of 1.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹

同浓度下的紫外-可见吸收图谱。配合物的吸收峰值和摩尔吸光系数汇总于表 1 中。从图 2b 中可以看到,配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Ln}(n=1\sim 4)$ 主要产生两部分的吸收,即在 220~300 nm 范围内的吸收和中心在 343 nm 的吸收。通过配体 L1~L4,咪唑和 DBM 的紫外吸收图谱可知,在 220~300 nm 范围内的吸收主要是由于中性配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁,而后者则主要

是由 β -二酮 (DBM) 中的电子跃迁所产生。从 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L1}$ 与 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L4}$ 的吸收强度比较可以看出,引入 2 个咪唑基团后,配合物的在 220~380 nm 范围内的吸收有了明显的增强。这说明咪唑基团有吸收光能的作用,有效地增强了吸收强度,对于增强配合物的吸收和发光效率有重要的意义。

表 1 室温下配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Ln}(n=1\sim 4)$ 的紫外-可见吸收和荧光光谱数据

Table 1 UV-Vis and photoluminescence data of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Ln}(n=1\sim 4)$ at room temperature

Complexes	Medium	Absorption [λ/nm ($\epsilon, 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]	Excitation	Emission	
			λ / nm	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\Phi / \%$ ^a
$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L1}$	CH_2Cl_2	245(3.37), 286(2.92), 343(6.83)	387	613	19.31
	Solid		387	614	
$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L2}$	CH_2Cl_2	253(4.51), 297(5.11), 309(5.33), 343(6.67)	387	613	8.93
	Solid		387	613	
$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L3}$	CH_2Cl_2	236(5.77), 291(3.13), 342(5.92)	387	614	11.26
	Solid		387	614	
$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L4}$	CH_2Cl_2	236(10.54), 291(4.67), 343(8.23)	387	613	9.65
	Solid		387	614	

^a Φ : emission quantum yield reference to an aerated aqueous solution of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ($\Phi=2.8\%$) as the standard solution.

2.3 配合物的荧光性质

通过咪唑基团的引入,配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L3}$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L4}$ 的紫外可见吸收大大增强,在 Eu^{3+} 的特征发射波长 613 nm 监控下,我们测得的配合物在二氯甲烷溶液中的激发光谱(图 3)。谱图形状类似,通过峰强度对比可以看出,引入咪唑的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L4}$ 的激发峰强度最高,而配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L2}$ 的最弱。4 个配合物的最大激发峰位置均在 387 nm 附近。以

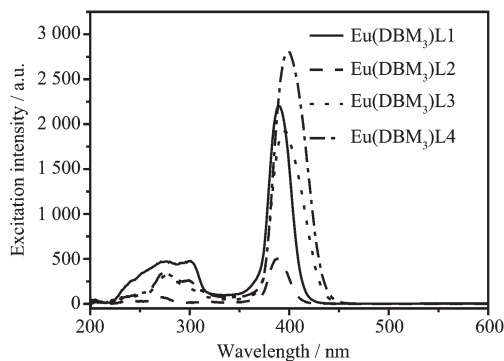


图 3 室温下,配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Ln}(n=1\sim 4)$ 在 CH_2Cl_2 溶液中的激发光谱,浓度均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig.3 Excitation spectra of complexes $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Ln}(n=1\sim 4)$ in CH_2Cl_2 solution with the concentration of $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

387 nm 为激发波长,测得配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Ln}(n=1\sim 4)$ 在二氯甲烷溶液和固体粉末中的荧光发射光谱(图 4),其最大发射峰位置列于表 1 中。

室温下,在 387 nm 激发波长条件下,4 种配合物都发射出铕离子的特征红色荧光。图 4a 给出了 4 种配合物在 CH_2Cl_2 溶液、相同浓度下的发射光谱,其发射峰分别归属于 $^5D_0\text{-}^7F_0$ (580 nm), $^5D_0\text{-}^7F_1$ (592 nm), $^5D_0\text{-}^7F_2$ (613 nm), $^5D_0\text{-}^7F_3$ (650 nm), $^5D_0\text{-}^7F_4$ (704 nm), 在 580 和 650 nm 的发射非常弱,是因为 $^5D_0\text{-}^7F_{0,3}$ 跃迁是偶极和电偶极跃迁都禁阻的,在 592 nm 处的发射相对较强,是因为此处的 $^5D_0\text{-}^7F_1$ 跃迁只是电偶极禁阻,磁偶极是允许的^[14]。位于 613 nm 处的 $^5D_0\text{-}^7F_2$ 跃迁正是铕配合物通常表现出红光的原因,这一跃迁是诱导的电偶极跃迁,并对配位环境非常敏感^[15]。荧光发射光谱中没有来自配体的发射峰,表明了配体向中心离子进行了有效地能量传递。在含有咪唑官能团的配合物中,咪唑基团的三重激发态(T_1)能级较高,而中心的 β -二酮三重激发态(T_1)能级较低。咪唑基团吸收能量后从 T_1 能级传递给中心的 β -二酮的 T_1 能级,然后再传递给中心的铕离子,从而有效的敏化铕离子发光^[16]。从图 4a 的峰强度对比可以看出,引入咪唑的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L4}$ 的发射峰强度

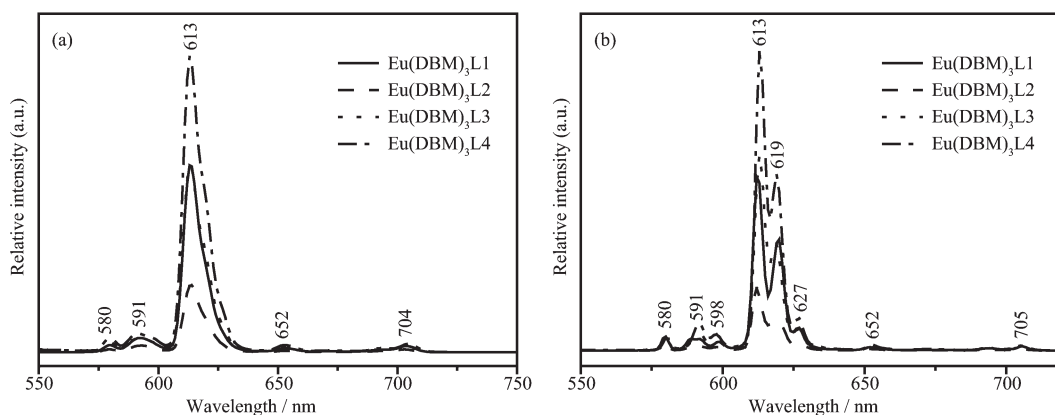


图 4 室温下,配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L1}\sim\text{L4}$ 的 CH_2Cl_2 溶液($1.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)(图 3a)及固体粉末(图 3b)在同一激发波长(387 nm)下的发射光谱

Fig.4 Emission spectra of complexes $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L1}\sim\text{L4}$ in (a): CH_2Cl_2 solution ($1.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and (b) solid state excited by 387 nm at room temperature

最高,而配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L2}$ 的发射最弱。这说明在中性配体中引入咔唑基团不仅可以扩大配合物吸收光能的范围、增强配合物的吸收强度,而且能够提高配合物的光致发光性能。

结合紫外吸收和荧光发射光谱,以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 的乙腈溶液为标准,测得配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L1}\sim\text{L4}$ 在空气条件下、二氯甲烷溶液中的荧光量子产率,结果列于表 1。其中,配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L2}$ 的荧光量子产率最低,配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L1}$ 的荧光量子产率最高,和发射光谱的强度顺序并不一致,这是因为引入咔唑基团后配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L3}$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L4}$ 的吸收强度大大提高了,从而计算的荧光量子产率较低。

图 4b 给出了 4 种配合物在粉末状态下发射光谱,发射峰都显示了铕离子的特征跃迁。与溶液中不同的是, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ 跃迁产生的发射峰劈裂为 591 nm 和 598 nm,而 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ 跃迁产生的发射峰则劈裂为 613 nm, 619 nm 和 627 nm。这是因为配合物粉末是多晶状态,所以由于晶体场的存在导致其发射峰的劈裂较多。图中显示的配合物发射峰强度规律与溶液中一致,然而在固体荧光的发射峰强度要明显高于液体中,这表明在溶液中有淬灭作用,主要是来自溶剂分子中 -OH 和 -CH 的振动,而这些振动在固体状态下则是受限的。

咔唑基团的更重要的作用是能够增加配合物的空穴传输能力,这在很多的研究中都得到了证实。基于目前的研究结果和咔唑衍生物潜在的空穴传输能力,希望以这些含咔唑基团的配合物作为发光层的电致发光器件能够表现出优良的发光性能。

3 结 论

以 β -二酮 DBM 为第一配体,以联吡啶及新合成的联吡啶衍生物为中性配体,合成了四个铕配合物。在配体的吸收光的激发下,4 个配合物都发射出铕离子的特征红色荧光,显示了很好的“天线效应”。在 2,2'-联吡啶中引入咔唑基团后,不仅扩大了配合物吸收光能的范围、增强了配合物的吸收强度,而且提高了配合物的光致发光性能。含咔唑基团配合物的载流子迁移率和电致发光性质正在进一步的研究中,期望它们将是良好的 OLEDs 的发光层材料。

参考文献:

- [1] Yu G, Liu Y, Wu X, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:2537-2541
- [2] Sun M, Xin H, Wang K Z, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:702-703
- [3] LI Zhe-Feng(李哲峰), ZHANG Hong-Jie(张洪杰). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**, **29**(12):2597-2608
- [4] Kido J, Hayase H, Hongawa K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**,**65**:2124-2126
- [5] Adachi C, Baldo M, Forrest S R. *J. Appl. Phys.*, **2000**,**81**: 8049-8055
- [6] MA Qian(马倩), WU Jing(吴静), LI Hong-Yan(李红岩), et al. *J. Chin. Soc. Rare Earth(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2009**,**27**: 151-155
- [7] CHEN Fang-Fang(陈芳芳), BIAN Zu-Qiang(卞祖强), HUANG Chun-Hui(黄春辉). *J. Chin. Soc. Rare Earth(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2007**,**25**(4):385-395

- [8] Robinson M R, Oregan M B, Bazan G C. *Chem. Commun.*, **2000**:1645-1646
- [9] Wang J F, Wang R Y, Yang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:6179-6180
- [10] Zdravkov A B, Khimich N N, Russ. *J. Org. Chem.*, **2006**,**42**: 1200-1204
- [11] YANG Yue-Tao(杨跃涛), ZHANG Shu-Yi(张淑仪). *Chem J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(4):666-670
- [12] WU Hui-Xia(吴惠霞), XIN Chi-Yang(忻驰洋), HE Qi-Zhuang (何其庄), et al. *Chin. J. Spectrosc. Lab. (Guangpu Shiyanshi)*, **2005**,**2**(2):260-263
- [13] WANG Cheng-Yun(王成云), ZHAO Gui-Wen(赵贵文). *Chem. Engineer (Huaxue Gongchengshi)*, **2002**,**4**:06-09
- [14] Femandes A, Jaud J, DexPert-Ghys J, et al. *Polyhedron*, **2001**,**20**:2385-2391
- [15] Werts M H V, Jukes R T F, Verhoeven J W. *Phys. Chem. Phys.*, **2002**,**4**:1542-1548
- [16] Buono-core G E, Li H, Marciniak B. *Coord. Chem. Rev.*, **1990**,**99**:55-87