

丙烯酸铽配合物及其聚合物的制备和性能研究

刘燕¹, 李善吉², 许宁斌¹

(1.嘉应学院, 梅州 514015; 2.广州工程技术职业学院, 广州 510075)

摘要: **目的** 研究小分子配合物 5-丁氧甲基-8-羟基喹啉丙烯酸铽及其与苯乙烯聚合的高分子配合物的发光性能和热性能, 并探讨聚合时间对高分子配合物性能的影响。 **方法** 通过氯甲基化和取代反应合成 5-丁氧甲基-8-羟基喹啉 (BTMQ), 并以 BTMQ 和丙烯酸 (HAA) 为配体合成 5-丁氧甲基-8-羟基喹啉丙烯酸铽 ($\text{Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA}$)。然后, 用小分子配合物和苯乙烯聚合得高分子配合物 $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$ 。通过热重 (TG) 分析和荧光光谱测试研究配合物的热性能和发光性能。 **结果** 小分子配合物的起始分解温度和荧光强度分别为 262 °C 和 222; 聚合反应为 8 h 时, 高分子配合物的起始分解温度和荧光强度均最大, 分别为 380 °C 和 228。 **结论** 高分子配合物比小分子配合物具有更好的热性能和发光性能, 最佳聚合反应时间为 8 h。

关键词: 丙烯酸; 铽配合物; 发光性能; 热性能

中图分类号: O641; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)11-0123-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.11.018

Preparation and Properties of Terbium Acrylate Complex and Its Polymer

LIU Yan¹, LI Shan-ji², XU Ning-bin¹

(1. Jiaying University, Meizhou 514015, China;

2. Guangzhou Institute of Technology, Guangzhou 510075, China)

ABSTRACT: The paper aims to study luminescent property and thermal property of small molecular complex of 5-butyloxymethyl-8-hydroxyquinolin terbium acrylate and its polymer complex with styrene polymer, and discuss effects of polymer time on properties of polymer complex. 5-butyloxymethyl-8-hydroxyquinolin (BTMQ) was synthesized by chloromethylation reaction and substitution reaction, and the small molecular complex of 5-butyloxymethyl-8-hydroxyquinolin terbium acrylate ($\text{Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA}$) was synthesized with BTMQ and acrylic acid (HAA) as ligands. And then, the polymer complex of $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$ was prepared by polymerization of small molecular complex and styrene. The thermal property and luminescent property were investigated by thermogravimetric (TG) analysis and determination of fluorescence spectrum. The initial decomposition temperature and fluorescence intensity of small molecular complex were 262 °C and 222 °C, respectively. When the polymerization time was 8 h, the initial decomposition temperature and fluorescence intensity of the polymer complex were the highest, 380 °C and 228 °C, respectively. The Polymer complexes have better thermal and luminescent properties than small molecular complexes. The best polymerization time is 8 h.

KEY WORDS: acrylic acid; terbium complex; luminescent property; thermal stability

收稿日期: 2019-02-08

基金项目: 嘉应学院大学生创新创业训练项目 (201710582052); 广州市教育系统创新学术团队项目 (1201610020)

作者简介: 刘燕 (1986—), 女, 博士, 嘉应学院讲师, 主要研究方向为应用电化学。

稀土配合物具有发射强度大、单色性好、抗菌和低毒等优点,在发光材料、荧光探针、抗菌、抗肿瘤药物、包装防伪等技术领域中具有广泛的应用^[1-3]。铽配合物在紫外光的激发下可以发射出很强的绿色荧光^[4-5],对铽配合物荧光性能规律的研究有助于发现新型的特殊功能材料,因此,有关铽配合物的研究已成为研究热点^[6-8]。稀土有机配合物的发光性能主要取决于配体到稀土离子的能量传递效率,这种传递效率又取决于配体的三重态能级与稀土离子能级的匹配程度,因此,可通过选择配体类型或改变配体结构,即调节能级的匹配程度来提高配合物的发光性能^[9-10]。羧酸配体,特别是芳香羧酸配体在紫外区具有较大的光吸收系数,其合适的共轭结构能形成稳定的稀土螯合环,能有效敏化稀土离子发光而形成性能良好的新型发光材料,因而,铽与羧酸类化合物形成的三元铽配合物引起了研究人员的重视^[11-13]。在制备羧酸稀土配合物时,往往引入第2配体,可以取代溶剂分子配位从而减少非辐射失活,以形成多样结构及改进配体与中心稀土离子的匹配程度^[14-15]。8-羟基喹啉及其衍生物以其刚性大及吸光系数大而被广泛用于制备稀土有机配合物的第2配体^[16-17]。目前,以取代8-羟基喹啉为第2配体的烯酸铽三元配合物鲜有报道。基于此,文中合成5-丁氧甲基-8-羟基喹啉,拟以此作为第2配体,以丙烯酸为第1配体,合成新型5-丁氧甲基-8-羟基喹啉丙烯酸铽三元小分子配合物,并用此三元配合物与苯乙烯聚合得到侧基含铽配合物的高分子配合物,通过荧光光谱和热重分析研究小分子配合物和高分子配合物的发光性能和热性能。

1 实验

1.1 试剂和仪器

主要试剂有丙烯酸(AR,天津市福晨化学试剂厂)、丙酮(AR,天津市福晨化学试剂厂)、正丁醇(AR,天津市富宇精细化工有限公司)、无水碳酸钠(AR,广东光华科技股份有限公司)、无水乙醇(AR,天津市福晨化学试剂厂)、偶氮二异丁腈(AR,天津市大茂化学试剂厂)、8-羟基喹啉(AR,广东光华科技股份有限公司)、多聚甲醛(AR,Aladdin Industrial Corporation)、盐酸(AR,翁江化学试剂厂)、七氧化四铽(纯度为99%,广东光华科技股份有限公司)。

主要仪器有电磁搅拌器,TWCL-T-C250型,河南爱博特科技仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9140A,上海福玛实验设备有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,NICOLET IS 10,美国(Thermo Scientific)公司;¹H-NMR核磁仪,Varian Mercury-Plus 300型,美国Varian公司,以CDCl₃或氘代DMSO为溶剂,TMS为内标;CHN元素分析仪,Vario EL型,德国

Elementar公司;热重/差热同步测量仪,DTG-60,日本岛津;荧光分光光度计,LS55,珀金埃尔默仪器(美国)有限公司;凝胶渗透色谱仪(GPC),型号1515,美国Waters-Breeze公司;真空干燥箱,DZF-6050,上海精宏实验设备有限公司;循环水式多用真空泵,SHB-B95,郑州长城科工贸有限公司;玻璃仪器气流烘干器,C型,上海美强仪器设备有限公司;电子天平,LP520A,常熟市百灵天平仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 5-氯甲基-8-羟基喹啉(CMQ)的合成

安装好电磁加热搅拌器和回流装置,称取5.00 g 8-羟基喹啉、1 g多聚甲醛于250 mL三颈烧瓶中,加入10 mL浓盐酸,升温至80 °C,随后磁力搅拌下回流反应6 h。反应完成后,静置冷却至室温,抽滤,用丙酮洗涤3~4次,将抽滤后的产物在80 °C下真空干燥,最终得到亮黄色产物5-氯甲基-8-羟基喹啉5.52 g,产率为85.6%,熔点为270~274 °C。

¹HNMR(300 MHz,DMSO-d₆): δ =9.30(d,1H, J =9 Hz), 9.12(d,1H, J =9 Hz), 8.13-8.05(m,1H), 7.75(d,1H, J =9 Hz), 7.51(d,1H, J =6 Hz), 3.98(s,1H), 4.93(s,2H)。

元素分析(质量分数)实测值:C,62.00%;H,4.14%;N,7.20%;计算值(C₁₀H₈ClNO):C,62.03%;H,4.16%;N,7.23%。

1.2.2 5-丁氧甲基-8-羟基喹啉(BTMQ)的合成

安装好电磁加热搅拌器和回流装置,于250 mL圆底烧瓶中加入5 g 5-氯甲基-8-羟基喹啉和50 mL正丁醇,在电磁加热装置下加热回流2 h。反应停止后,将反应液倾入125 mL去离子水中,用质量分数为10%的Na₂CO₃中和pH值至5~6,得到大量白色沉淀。随后对其进行抽滤,将沉淀用正己烷洗涤3~4次,并置于温度为40 °C真空干燥器中干燥得到白色固体5-丁氧甲基-8-羟基喹啉,质量为2.20 g,产率为45.0%,熔点为221~223 °C。

¹HNMR(300 MHz,DMSO-d₆): δ =9.28(d,1H, J =9 Hz), 9.10(d,1H, J =9 Hz), 8.12-8.05(m,1H), 7.74(d,1H, J =9 Hz), 7.50(d,1H, J =6 Hz), 3.98(s,1H), 4.83(s,2H), 3.38(t,2H, J =7.2 Hz), 1.50(m,2H), 1.43(m,2H), 0.9(t,3H, J =6.9 Hz)。

元素分析(质量分数)实测值:C,72.68%;H,7.40%;N,6.02%;计算值(C₁₄H₁₇NO₂):C,72.70%;H,7.41%;N,6.06%。

1.2.3 5-丁氧甲基-8-羟基喹啉丙烯酸铽(Tb(BTMQ)₂HAA)的合成

安装好电磁加热搅拌器和回流装置,称取0.50 g TbCl₃溶于20 mL无水乙醇中,随后倒入250 mL圆

底烧瓶中进行磁力搅拌,同时,滴加含有 1.00 g 5-丁氧甲基-8-羟基喹啉的 10 mL 无水乙醇,5 min 滴完;反应 1 h 后,再滴加含有 2 mL 丙烯酸的 10 mL 无水乙醇溶液,5 min 滴完;最后滴加 10 mL 氨水,5 min 滴完。全部滴加完后,在加热搅拌下回流反应 8 h,将带有沉淀的反应液离心分离,沉淀用乙醇和丙酮洗涤再分离重复 2~3 次,真空干燥至恒重,得淡黄色粉末 1.6 g,产率为 54%,熔点大于 258 °C。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO): δ =9.98(d, 1H, J =9.2Hz), 9.80(d, 1H, J =9.3Hz), 8.82-8.75(m, 1H), 8.44(d, 1H, J =9.3Hz), 8.20(d, 1H, J =6.8Hz), 4.68(s, 1H), 5.53(s, 2H), 4.08(t, 2H, J =7.5Hz), 2.20-2.30(m, 4H), 6.62 (d, 2H, J =7.4Hz), 6.2(t, 1H, J =7.5Hz), 0.9(t, 3H, J =7.2Hz)。

元素分析(质量分数)实测值:C, 53.90%; H, 5.10%; N, 4.05%; 计算值($\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6\text{Tb}$): C, 53.92%; H, 5.11%; N, 4.06%。

1.2.4 5-丁氧甲基-8-羟基喹啉丙烯酸铽与苯乙烯共聚物($\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$)的制备

安装好电磁加热搅拌器和回流装置,将 0.25 g 合成的取代-8-羟基喹啉丙烯酸铽配合物与 1.0 g 苯乙烯加入至 1.0 g 苯溶液中,再加入 0.05 g AIBN,在 70 °C 下引发聚合。反应一定时间后,用足量乙醇洗涤产物 3~4 次,随后于 40 °C 下真空干燥至恒质量,用重量法测得单体转化率为 57%。

2 结果与讨论

2.1 高分子配合物 $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$ 的红外光谱分析

在室温下,用 NICOLET IS 10 型傅立叶变换红外光谱仪(使用 KBr 压片法)测得合成高分子配合物的红外吸收光谱见图 1。

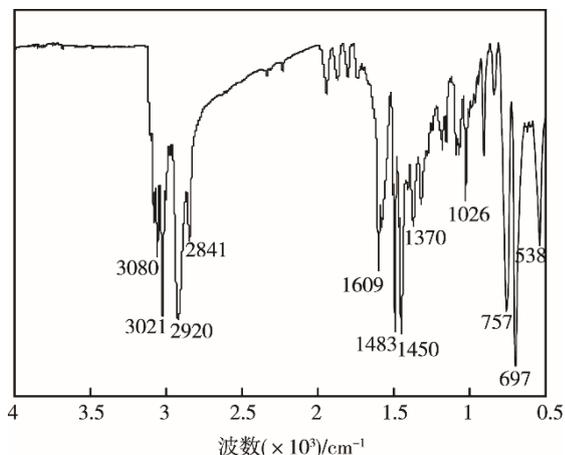


图 1 $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$ 红外光谱
Fig.1 IR spectra of $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$

由图 1 可知, 3500 cm^{-1} 处代表 COOH 中缔合 OH 的特征峰已消失。在 1609 cm^{-1} 和 1483 cm^{-1} 处分别出现了丙烯酸根的 $\text{U}_{\text{as,COO}^-}$ 和 $\text{U}_{\text{s,COO}^-}$, 且 ΔU ($\text{U}_{\text{as,COO}^-} - \text{U}_{\text{s,COO}^-}$) 值为 126, 小于其钠盐的 ΔU 值 (193), 证明丙烯酸的羧基是以双齿方式与稀土铽形成了配合物^[18]。538 cm^{-1} 处属于 Tb—O 的伸缩吸收峰^[19-20]。在 1650 cm^{-1} 附近没有 C=C 的特征吸收峰, 说明单体中的不饱和键已经聚合。在 757 cm^{-1} 处出现 $(-\text{CH}_2-)_2$ 的变形振动峰, 表明 2 个单体双键发生加聚反应。在 2920 cm^{-1} 处出现—CH 的反对称伸缩振动吸收峰, 3080 cm^{-1} 处为芳环 C—H 的伸缩振动吸收峰, 上述特征峰说明了聚合物中不存在丙烯酸—COOH, C=C 基团及苯乙烯 C=C 基团, 故产物应为取代-8-羟基喹啉丙烯酸铽与苯乙烯的聚合物。

2.2 聚合时间对聚合物相对分子质量和相对分子质量分布的影响

通过 Waters-Breeze GPC 凝胶渗透色谱仪对聚合时间为 2, 4, 6 h 和 8, 10 h 的聚合物进行了相对分子质量和相对分子质量分布的测试, THF 为流动相, 流速为 1.0 mL/min, 在 35 °C 下测定, 以聚苯乙烯标样校正。结果见表 1。

表 1 聚合时间对相对分子质量和相对分子质量分布的影响

Tab.1 Effect of polymerization time on molecular weight and its distribution

聚合时间/h	单体转化率/%	相对分子质量 (M_n)	分子散性指数 (PDI)
2	10.6	4150	1.22
4	25.6	6830	1.23
6	38.2	8800	1.24
8	59.0	10 830	1.20
10	82.0	14 180	1.40

由表 1 可知, 随着聚合时间的增加, 虽然单体转化率增加、相对分子质量增大, 但分散性指数 (PDI) 的变化不太规律。在反应 2~6 h 时, 随着聚合时间增加, 分散性指数逐渐增大; 在反应 8 h 时, 分散性指数下降; 在反应 10 h 时, 分散性指数再次增加。

2.3 配合物的荧光性能分析

室温下, 对经真空干燥的高分子配合物和小分子配合物固体粉末用 PE-LS55 型荧光光谱仪测定其荧光光谱。

2.3.1 聚合时间对高分子配合物发光性能的影响

保持其他条件不变, 将聚合反应时间分别设为 2, 4, 6, 8, 10 h, 以 365 nm 为激发波长, 对不同聚合反应时间所得的聚合物进行荧光测试, 其结果见图 2。

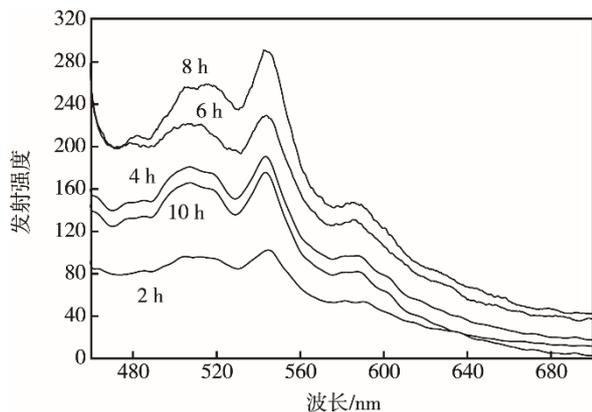


图2 不同聚合时间的高分子配合物发射光谱
($\lambda_{ex}=365\text{ nm}$)

Fig.2 Emission spectra of polymer complex under different polymerization time ($\lambda_{ex}=365\text{ nm}$)

由图2看出,不同时间下合成的高分子配合物的荧光光谱相似,均发射出铽离子的特征荧光。544 nm处发射强度最大,对应 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁,故显示较强的绿色荧光;在481 nm和584 nm处出现2个弱峰,分别对应于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 能级跃迁^[21-22]。在反应时间为8 h时合成的高分子配合物荧光强度最强,其原因可能是在反应时间8 h下合成的高分子配合物中相对分子质量大且相对分子质量分散性指数小,从而苯环结构集中,有效地增强了配体的刚性,减少了配体内部电荷转移带来的能量损失^[23]。

2.3.2 小分子配合物和高分子配合物荧光性能比较

在室温下,用LS55型荧光分光光度计对小分子铽配合物 $\text{Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA}$ 固体进行了荧光测试,并与聚合8 h的高分子铽配合物 $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$ 的荧光发射光谱进行了对比,结果见图3。

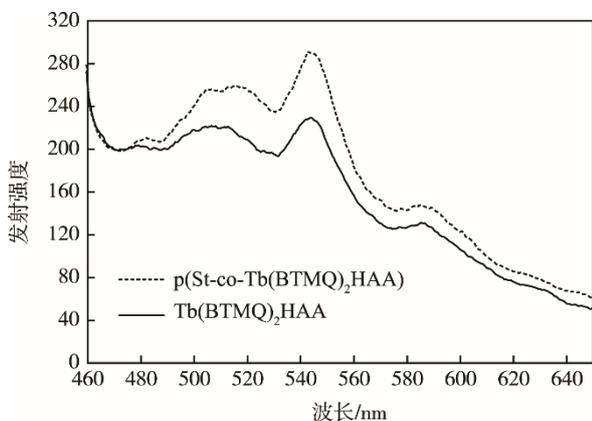


图3 $\text{Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA}$ 和 $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$ 的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of $\text{Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA}$ and $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$

由图3可以看出,虽然小分子铽配合物和高分子铽配合物的发射峰位置一样,但高分子配合物的发光强度比小分子强,可能是因为形成配合物后 $\pi-\pi^*$ 共轭体系增大导致的。

2.4 配合物的热性能分析

用热重/差热同步测量仪(DTG-60)仪对小分子配合物 $\text{Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA}$ 和高分子配合物 $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$ 进行了热重分析。在氮气氛围下,从室温开始升温,并以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$,结果分别见图4。

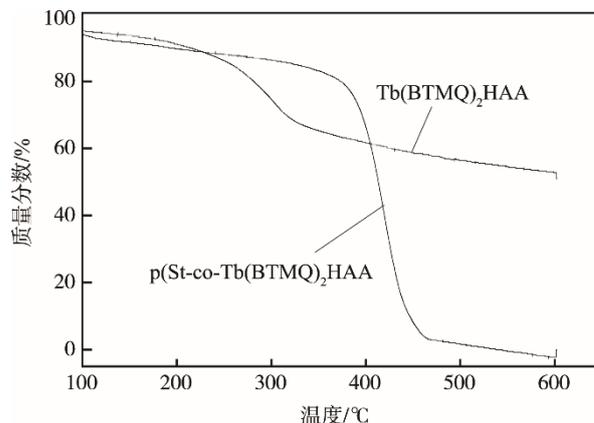


图4 $\text{Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA}$ 和 $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$ 的TG曲线

Fig.4 TG curves of $\text{Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA}$ and $\text{p}(\text{St-co-Tb}(\text{BTMQ})_2\text{HAA})$

由图4可知,小分子配合物的外延起始分解温度为 $264\text{ }^\circ\text{C}$,高分子配合物的起始分解温度为 $379\text{ }^\circ\text{C}$,表明高分子配合物具有更好的热稳定性能。同时,小分子配合物和高分子配合物2条热重曲线的残留率不同,小分子配合物的残留率比高分子配合物的残留率高,小分子配合物 Tb_2O_3 残留率为 53.2% ,与计算值 53.1% 相吻合;高分子配合物由于相对分子质量较大,因此 Tb_2O_3 残留率相对较低。

3 结语

小分子配合物5-丁氧甲基-8-羟基喹啉丙烯酸铽与苯乙烯聚合生成键合型的高分子配合物后,发光强度和热稳定性都明显得到提高,发光强度提高了 60 cd ,外延起始分解温度提高了 $15\text{ }^\circ\text{C}$,是一种发光性能和热性能较好的高分子铽配合物。这种键合型的高分子配合物不但具有较好的发光性能和热性能,而且克服了掺杂型稀土化合物与聚合物的亲和性差,高浓度掺杂时使得材料透明性变差、强度受损等缺点,拓宽了稀土发光聚合物的应用领域,为开发新型光功能转换膜等光功能材料提供了较好的实验基础。

参考文献:

- [1] YE Z Q, XIAO Y N, SONG B, et al. Design and Synthesis of a New Terbium Complex-based Luminescent Probe for Time-resolved Luminescence Sensing of Zinc Ions[J]. *Journal of Fluorescence*, 2014, 24(5): 1537—1544.
- [2] KUMAR B, KAUR G, RAI S B. Acetylsalicylic Acid Sensitized Lasing Luminescence of Terbium Complex in PVA: A Case of Energy Avalanche via 1,10-phenanthroline[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2017, 332: 413—421.
- [3] BELOUSOV Y A, UTOCHNIKOVA V V, KUANETSOV S S, et al. New Rare-earth Metal Acyl Pyrazolonates: Synthesis, Crystals Structures, and Luminescence Properties[J]. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2014, 40(9): 627—633.
- [4] LI W X, ZHENG Y S, LAHU S J, et al. Fluorescence Enhancement of Terbium (III) Perchlorate by 1,10-phenanthrolineon Acetophenonylcarboxymethyl Sulfoxide Complex and Luminescence Mechanism[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 134: 847—852.
- [5] XIAO H B, CHEN M J, MEI C, et al. Eu (III), Tb(III) Complexes with Novel Ligands Containing Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid Unit: Synthesis, Characterization, Fluorescence Properties and Application in Biological Imaging[J]. *Spectrochim Acta, Part A*, 2011, 84(1): 238—242.
- [6] MENG D F, LIU F, LI Y Y, et al. Synthesis, Characterization and Properties of Salicylhydrazide-salicylacylhydrazone Derivatives and Their Terbium Complexes[J]. *Luminescence*, 2016, 31(2): 507—514.
- [7] ANDREEA L C, KAJZAR F, RAU I, et al. Fluorescence, Optical Absorption and Third-order Nonlinear Optical Properties of Terbium (III) Complex Embedded into DNA-CTMA Matrix[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 182: 59—64.
- [8] RODRIGO C N, PERLA E, MARIA C, et al. Synthesis, Structural Characterization and Fluorescent Sensing Properties Of Terbium (Tb+3) Complex Derived from Dialdehyde Ligand[J]. *Polyhedron*, 2018, 149: 66—72.
- [9] 陶栋梁, 袁伟, 崔玉民, 等. 4-卤代苯甲酸铽配合物荧光性能的研究[J]. *中国稀土学报*, 2011, 29(1): 73—77.
- 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]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2011, 29(1): 73—77.
- [10] TRAN T H, BENTLAGE M, LEAHNINA M M, et al. Particle Formation, Intermolecular Energy Transfer and Unexpected Luminescence Quenching of Terbium Complexes in Polymer Matrix[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 273: 43—48.
- [11] 王永忠, 张坤, 陶栋梁, 等. 铽配合物 $Tb(2-MBA)_3 \cdot 2H_2O$ 和 $Tb(2-MBA)_3 Phen$ 的荧光性能研究[J]. *中国稀土学报*, 2015, 33(3): 274—278.
- WANG Yong-zhong, ZHANG Kun, TAO Dong-liang, et al. Fluorescent Properties of Terbium Complexes $Tb(2-MBA)_3 \cdot 2H_2O$ and $Tb(2-MBA)_3 phen$ [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2015, 33(3): 274—278.
- [12] ZHUO X J, CHEN L N, FENG Z S, et al. Color Tunable Emission and Low-temperature Luminescent Sensing of Europium and Terbium Carboxylic Acid Complexes[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 469: 576—582.
- [13] 刘继元, 李云涛, 邓建国. 2,2-联吡啶-5,5'-二羧酸与稀土配合物的合成、结构及发光性能[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(5): 983—989.
- LIU Ji-yuan, LI Yun-tao, DENG Jian-guo. Synthesis, Structure and Luminescence Property of Lanthanide (III) Complexes with a 2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxylic Acid Ligand[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(5): 983—989.
- [14] 张瑞霞, 高保娇, 杜俊玫. 芳羧酸功能化聚砜的制备及其与 Tb(III)离子配合物荧光发射特性的初探[J]. *化学通报*, 2012, 75(3): 251—256.
- ZHANG Rui-xia, GAO Bao-jiao, DU Jun-mei. Preparation of Aryl Carboxylic Acid-functionalized Polysulfone and Preliminary Exploration of Fluorescence Emission of Formed Polymer-Tb(III) Complex[J]. *Chemistry Bulletin*, 2012, 75(3): 251—256.
- [15] ANOOP M R, BINIL P S, SUMA S. Synthesis and Spectral Characterization of Lanthanide Complexes with 1,2-diphenyl-4-butyl-3,5-pyrazolidinedione: Luminescent Property of Tb(III) Complex[J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(7): 709—715.
- [16] 李小芳, 冯小强, 杨声. 8-羟基喹啉-山梨酸稀土配合物与鲑鱼精 DNA 相互作用的光谱研究[J]. *发光学报*, 2017, 38(3): 387—394.
- LI Xiao-fang, FENG Xiao-qiang, YANG Sheng. DNA Binding of Rare Earth Complexes Containing Mixed Ligands of Sorbic Acid and 8-Hydroxyquinoline by Spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, 38(3): 387—394.
- [17] 李小芳, 冯小强, 张宏伟. 甲基丙烯酸-8-羟基喹啉稀土配合物的合成、表征及抑菌活性[J]. *稀有金属*, 2015, 39(1): 62—67.
- LI Xiao-fang, FENG Xiao-qiang, ZHANG Hong-wei, et al. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Rare Earth Complexes of Methacrylic Acid and 8-Hydroxyquinoline[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, 39(1): 62—67.
- [18] 秦建芳, 谭俊民, 黄健, 等. 锕-丙烯酸-1,10-邻菲咯啉配合物的合成及荧光性质研究[J]. *运城学院学报*,

- 2008, 26(2): 54—56.
- QIN Jian-fang, TAN Jun-min, HUANG Jian, et al. Synthesis and Fluorescence of Complex of Eu-acrylicacid-1,10-Phenanthroline[J]. Journal of Yuncheng University, 2008, 26(2): 54—56.
- [19] 李来明, 曾广赋, 庄文德, 等. 稀土丙酸盐的红外光谱研究[J]. 化学学报, 1988, 46(1): 9—13.
- LI Lai-ming, ZENG Guang-fu, ZHUANG Wen-de, et al. Infrared Spectra of Some Rare Earth Propionates[J]. Acta Chimica Sinica, 1988, 46(1): 9—13.
- [20] 杜燕, 赵永亮, 付晓涛, 等. 发红色荧光铽配合物的合成及荧光性能的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(1): 158—161.
- DU Yan, ZHAO Yong-liang, FU Xiao-tao, et al. Synthesis and Fluorescence Properties of Complexes of Terbium with Red Fluorescence[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(1): 158—161.
- [21] 樊婷婷, 宋爽, 张艺华, 等. 两个发光铽配合物的晶体结构和荧光性质[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(7): 1917—1920.
- FAN Ting-ting, SONG Shuang, ZHANG Yi-hua, et al. Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Properties of Two Tb(III) Complexes[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(7): 1917—1920.
- [22] 王丽, 索全伶, 刘兴旺, 等. 新型稀土铽配合物的合成及其光学性能[J]. 合成化学, 2013, 21(6): 701—703.
- WANG Li, SUO Quan-ling, LIU Xing-wang, et al. Synthesis and Optical Properties of New Terbium (III) Complexes[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2013, 21(6): 701—703.
- [23] 范文博, 江元汝, 徐婷, 等. 稀土 (Y、Pr、Tb) 希夫碱配合物的合成结构及荧光性质[J]. 材料导报 B: 研究篇, 2015, 29(3): 15—20.
- FAN Wen-bo, JIANU Yuan-ru, XU Ting, et al. Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of Y, Pr and Tb-schiff Base Complexes[J]. Materials Review B: Research Papers, 2015, 29(3): 15—20.