

新型稀土配合物的固相合成、表征及荧光性能研究

时建伟, 腾晓旭, 王琳玲, 龙 荣

(长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100)

摘 要:稀土- β -二酮配合物发光材料化学性质稳定,且具有优异的发光性能。以氧化铕和吡啶甲酰三氟丙酮(γ -NTA)为原料,采用固相配位化学反应法合成了新型稀土- β -二酮配合物,对合成时的温度、球磨时间进行了探讨优化。固相合成反应适宜条件是在 50 °C 时反应 2.0 h。经元素分析、紫外和红外光谱法推测了稀土配合物的组成和结构,利用差热热重方法分析了稀土配合物的热稳定性。结果表明,固相合成法合成了无水二元稀土- β -二酮配合物,产率高于液相合成法。荧光光谱表明,Eu(III)与 γ -NTA 之间存在着有效的能量传递,合成的稀土配合物是一种优良的红色高亮发光材料,具有优良的紫外激发发光性能。

关键词:高分子合成化学; β -二酮;稀土配合物;固相合成法;表征;荧光光谱

中图分类号:O611.5 **文献标志码:**A

Studies on solid phase synthesis, characterization and fluorescent property of the new rare earth complexes

SHI Jianwei, TENG Xiaoxu, WANG Linling, LONG Rong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: Rare earth- β -diketone ligand complex luminescent material has stable chemical properties and excellent luminous property. Using europium oxide and (γ -NTA) as raw materials, novel rare earth- β -dione complexes are synthesized by solid state coordination chemistry. The synthesis temperature and milling time are discussed for optimization. Experimental results show that the suitable reaction situation is at 50 °C and 2.0 h for solid-phase synthesis. The compositions and structures of the complexes are characterized by means of elemental analysis, UV-Vis and FTIR methods, and the phase stability of the complex is determined by using TG-DTA technique. It is proved that preparation of waterless binary rare earth complexes by the solid phase reaction method results in a higher product yield. The fluorescence spectra show that between Eu(III) and γ -NTA, there exists efficient energy transfer, and the rare earth complexes synthesis is an excellent red bright light-emitting material with excellent UV excited luminescence properties.

Keywords: polymer synthetic chemistry; β -diketone ligand; rare earth complex; solid phase synthesis; characterization; fluorescence spectrometry

收稿日期:2014-10-10;修回日期:2014-11-06;责任编辑:张士莹

基金项目:长江师范学院校级科研项目(2012xjyboo2);重庆市无机特种功能材料重点实验室项目

作者简介:时建伟(1979—),男,河北保定人,讲师,主要从事稀土配合物合成与性能方面的研究。

通讯作者:腾晓旭副教授。E-mail:tengxiaoxu@sina.com

时建伟,腾晓旭,王琳玲,等.新型稀土配合物的固相合成、表征及荧光性能研究[J].河北科技大学学报,2015,36(2):182-187.

SHI Jianwei, TENG Xiaoxu, WANG Linling, et al. Studies on solid phase synthesis, characterization and fluorescent property of the new rare earth complexes[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(2): 182-187.

在各种稀土有机配合物中, β 二酮是研究最多、应用最广的发光稀土配合物的有机配体。由于 β 二酮具有高的紫外光吸收系数,对稀土离子具有很强的配位能力,而且与中心离子之间存在高效的能量传递,因而其相应的稀土配合物也具有很高的发光效率^[1]。稀土- β 二酮配合物发光材料化学性质稳定,且具有优异的发光性能,广泛应用于工业、农业、高新技术产业等领域。

稀土- β 二酮配合物常见的合成方法有液相合成法和固相合成法,其中液相合成法主要有溶液析出法和溶剂萃取法。液相化学发展的很早,但固相化学作为一门学科被确认是在 20 世纪初^[2]。由于受到长期的思想束缚,在 20 世纪初人们仍相信“不存在液体就不发生固体间的化学反应”。直到 1912 年,Berichte 杂志发表了“关于林曼绿”(CoO 和 ZnO 的粉末固体反应)为题的论文,有关固相化学的历史才正式拉开序幕。固相化学研究固体物质的制备、组成、结构和性质^[3],经过数十年的发展,固相化学反应在制备各种新型材料方面得到了广泛应用。

溶液合成能耗高、时间长、环境污染严重、工艺复杂,固相配位化学反应不使用溶剂,具有高选择性、高产率、工艺过程简单等优点,已成为人们制备新型配合物材料的主要手段之一^[4]。原课题组合成了 3 种吡啶甲酰三氟丙酮,依取代基邻、间、对位,依次命名为 α -NTA, β -NTA 和 γ -NTA^[5]。本文选定 γ -NTA 作为有机配体,采用固相配位化学反应法与稀土铕合成了稀土- β 二酮配合物,对合成方法的优化进行了探讨,对合成产品进行了表征,结果表明固相合成和液相合成的物质相同,但产率高于后者。对配合物的发光性能进行了测定,荧光光谱研究表明,合成的稀土配合物是一种优良的红色高亮发光材料。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

氧化铕(Eu_2O_3),纯度>99.9%,江西华科稀土新材料有限公司提供; γ -吡啶甲酰三氟丙酮(γ -NTA),自制;其他试剂均为分析纯。

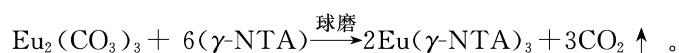
1.2 测试方法及仪器

元素分析:主要测定产物 C,H,N 的含量,采用美国 PE-2400 型元素分析仪进行测定;红外光谱:KBr 压片法,采用美国 PerkinElmer-Spectrum 100 傅里叶红外变换光谱仪进行测定;紫外光谱:采用日本 HITACHI U-4100 型紫外-可见光分光光度计进行测定;差热热重分析:采用日本岛津公司的 DTG-50 差热热重分析仪进行测定;荧光光谱:采用美国 PE-Ls50 荧光光谱仪进行测定;稀土(Eu)含量,采用 EDTA 滴定法进行测定。

KQM 型球磨机,用于固相配位化学反应,陕西咸阳金宏通用机械有限公司提供。

1.3 实验原理

在此反应过程中,固相配位化学反应合成稀土有机配合物主要化学反应式为



1.4 实验过程

田君^[6-7]等研究了固相配位化学反应合成稀土- β 二酮类配合物,对应用到的氢氧化稀土-有机配体体系和碳酸稀土-有机配体体系进行了比较,结果发现氢氧化稀土体系的沉淀过滤、洗涤比较困难,不利于生产操作,宜选用晶型碳酸稀土体系。

参考上述资料,本实验的具体过程如下:先称取一定量氧化铕,加盐酸制成氯化稀土溶液,然后调节溶液 pH 值为 4~5,用碳酸氢铵按晶型沉淀方法制备成晶型铕碳酸盐共沉淀物^[8-9],抽滤,用去离子水洗涤,在鼓风干燥箱中干燥后作为固相反应制备原料。柳松^[10]等制备了一系列水合稀土碳酸盐,发现部分中重稀土碳酸盐(钐、铈、铽等)为低水合正碳酸盐,含有 2~3 个结晶水。上述方法所制备的晶型铕碳酸盐共沉淀物含有结晶水,用灼烧法测定结晶水含量,发现铕碳酸盐共沉淀物的元素组成为 $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

取一定量上述过程制备的晶型铕碳酸盐共沉淀物,按 1:7(物质的量比)与 γ -NTA 混合,在球磨机中研磨数小时,使之发生固相配位化学反应,生成白色粉末状物质,用乙醇洗涤数次,干燥后得稀土- β 二酮类配合物。将所得产物称重后与理论值比较,计算产率。

2 结果与讨论

2.1 反应温度和球磨时间对结果的影响

通过实验研究了固相配位化学中反应温度和球磨时间对稀土- β -二酮类配合物反应结果的影响。

2.1.1 反应温度

将陶瓷加热灯调整到一定功率,在合适位置照射球磨机转动部分,使其保持一定温度。分别测定球磨机转动部分在 30,40,50,60 °C 时研磨 2 h 后稀土- β -二酮类配合物的产率。不同温度对反应产率的影响见表 1。

实验结果表明:此反应有 CO_2 放出,温度升高有利于反应进行,提高产率。反应温度为 50 °C 时,产率已经接近 100%,再升高温度意义不大。

2.1.2 球磨时间

将一定量结晶型铈碳酸盐共沉淀物按 1:7(物质的量比)与 γ -NTA 混合,进行不同时间的球磨反应,将得到的产物用四氯化碳溶解,过滤,滤出未反应的碳酸稀土,计算产率,结果如表 2 所示。

从表 2 可见,球磨反应 2.0 h 后反应已进行完全,可见固相反应过程中球磨可提高反应速率和反应进行程度,确保合成反应高产率。这是因为球磨反应物可以改善反应物的接触状况,有效进行扩散-反应-成核-生长这一固相反应过程^[11-12]。通过上述研究可知, γ -吡啶甲酰三氟丙酮稀土配合物的固相合成反应适宜条件是在 50 °C 时反应 2.0 h。

研究人员通过液相反应制备了铈与 β -吡啶甲酰三氟丙酮(β -NTA)等的配合物,最终产率为 25%~41%^[13-15]。吕敬慈^[16]等采用固相化学合成稀土镧与 8-羟基喹啉配合物,产率为 86%。本实验过程中铈与 γ -吡啶甲酰三氟丙酮配合物的最大产率为 61%,究其原因主要是反应原料的量太少,球磨机相对较大,封闭性差,反应后的产物在反应过程中有一定的损失且很难全部从球磨机上收集。为减少实验误差,在反应结束后,用细毛刷小心将球磨机中的物料尽可能收集。即使如此,此实验的产率要高于采用液相反应的产率。从结果来看,固相合成反应不需使用溶剂,产率高,且具有高选择性、工艺过程简单等优点,是一种降低生产成本、迎合当前绿色化学发展趋势的有效方法。

2.2 稀土配合物的元素分析

用 EDTA 容量法测定了配合物的稀土含量,采用元素分析仪测定了配合物中 C, H, N 的含量,结果如表 3 所示。

表 3 稀土配合物的元素分析

Tab. 3 Elemental analysis of the rare earth complex

项目	w(Eu)/%	w(C)/%	w(H)/%	w(N)/%
分析值	18.88	40.31	2.23	5.22
理论值	18.93	40.24	2.24	5.23
误差	0.26	-0.17	0.45	0.19

从测量结果可知,各种元素测量值与理论值之差在允许误差的范围之内。从元素分析结果可以推出,一个 Eu 与 3 个 γ -NTA 相结合,稀土二元配合物的组成为 $\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$ 。

2.3 稀土配合物的紫外吸收光谱分析

由于 β -二酮在紫外有明显的吸收带,分析反应前后吸收带的变化就可了解 β -二酮与稀土的配位形式。以乙醇为溶剂,测定了配体 γ -NTA 的紫外光谱;以 THF 为溶剂,测定了配合物 $\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$ 的紫外光谱。测定结果见表 4。

表 1 不同温度对 $\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$ 产率的影响

Tab. 1 Effects of different temperatures on the yield of $\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$

编号	反应温度/°C	产率/%
1	30	73.64
2	40	88.92
3	50	99.86
4	60	100.00

表 2 球磨时间对 $\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$ 产率的影响

Tab. 2 Effects of different milling time on the yield of $\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$

编号	反应时间/h	产率/%
1	0.5	72.66
2	1.0	89.45
3	2.0	100.00
4	4.0	100.00

表 4 配体及配合物的紫外-可见光谱数据

Tab. 4 UV-vis spectra data of the ligand and complex

配合物	K_1/nm	K_1 红移量/nm	K_2/nm	K_2 红移量/nm
γ -NTA	232	—	325	—
$\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$	247	15	329	4

从表 4 紫外数据可以看出,自由配体中存在的紫外吸收带为配体的 2 个 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带,232 nm 处 (K_1 带)的弱吸收峰是 γ -NTA 二酮式异构体的吸收,325 nm 处 (K_2 带)的较强吸收峰为烯醇式异构体的羰基与乙烯基共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收^[17]。生成稀土配合物 $\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$ 后,当配体以烯醇式与稀土离子形成配合物后,由于配合物结构中共轭程度增强,2 个吸收带都发生了红移,在 232 nm 处的吸收带红移到了 247 nm,325 nm 处的吸收带红移到了 329 nm。由以上分析可知, γ -NTA 经烯醇式失去 1 个 H^+ 而与 $\text{Eu}(\text{III})$ 配位形成稳定的共轭体系。

2.4 稀土配合物的红外光谱分析

通过比较配体和稀土配合物的红外光谱可知,稀土配合物的红外吸收峰与其未配位配体相比有明显位移,表明稀土与有机配体发生了配位^[18-19]。配体 γ -NTA 及生成稀土配合物的主要的红外吸收峰见表 5。

表 5 配体及配合物的主要红外光谱数据

Tab. 5 Main FTIR spectra data of the ligand and complex

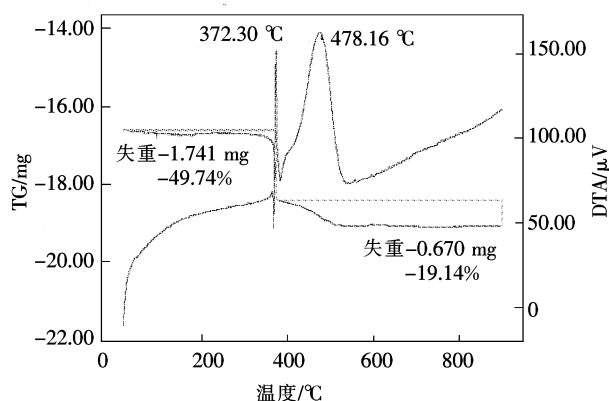
配合物	红外光谱数据/ cm^{-1}			
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{Eu}-\text{O})$
γ -NTA	1 634.04, 1 608.41	1 521.36	1 138.14	
$\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$	1 623.90	1 511.72	1 132.63	473.97

从表 5 数据可知,1 634.04, 1 608.41 cm^{-1} 处出现的 2 个双峰是自由配体 γ -NTA 酮式的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动双峰,在生成配合物后为烯醇式的单峰,并且向低波数移至 1 623.90 cm^{-1} ,表明 β -二酮羰基与 Eu^{3+} 配位后原来的 $\text{C}=\text{O}$ 键被 $\text{C}-\text{O}-\text{Eu}$ 和 $\text{C}-\text{O} \cdots \text{Eu}$ 键的共振结构减弱,所以羰基频率向低频位移;生成配合物后烯醇式中的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰从 1 521.36 cm^{-1} 移至 1 511.72 cm^{-1} ;同时自由配体 γ -NTA 烯醇式羟基的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动也从 1 138.14 cm^{-1} 移动到 1 132.63 cm^{-1} 。这些都说明配体以烯醇式与稀土离子发生了配位。在稀土配合物的谱图中,由于 γ -NTA 和 Eu^{3+} 形成了配位键,在 473.97 cm^{-1} 处还出现了配位后 $\text{Eu}-\text{O}$ 的特征吸收峰。红外光谱的变化表明,稀土离子与配体发生了反应,生成了稀土配合物。

2.5 稀土配合物的差热热重分析

在空气氛围中测定了稀土二元配合物的热性能,结果见图 1。分析差热 DTA 曲线可知,配合物在加热过程中分 2 步放热分解,存在 2 个主要的放热峰,分别处于 372.30 $^{\circ}\text{C}$ 和 478.16 $^{\circ}\text{C}$ 。配合物在 360~380 $^{\circ}\text{C}$ 失重 49.74%,是配合物分子失去 2 个 γ -NTA;在 400~550 $^{\circ}\text{C}$ 失重 19.14%,是配合物分子再失去 1 个 γ -NTA;当温度升至 550 $^{\circ}\text{C}$ 以后质量基本趋于恒定,无明显折点。由失重率推算,在空气氛围中测定时,配合物中的 Eu 受热与配体 γ -NTA 中的氟生成 EuF_3 。在 360~550 $^{\circ}\text{C}$,配合物失重曲线都有比较明显的折点,表明稀土配合物是逐步分解的。

虽然制备的成型型钕碳酸盐共沉淀物含有结晶水,但在热重曲线前期温度上升过程中配合物无明显失重,说明配合物中不含水。经分析可能是反应过程中有加热,且球磨机转速很高,反应原料的量较少,转动过程中部件的摩擦温度较高,使结晶水在反应过程中失去。

图 1 $\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$ 的差热热重曲线Fig. 1 DTA and TG curves of $\text{Eu}(\gamma\text{-NTA})_3$

由前述分析可知,3个 γ -NTA经烯醇式失去1个 H^+ 形成稳定的共轭体系而与稀土配位,从而形成了稳定的六配位的无水二元稀土配合物,结构式为 $Eu(\gamma\text{-NTA})_3$ 。

2.6 稀土配合物的荧光性质

在DMF溶剂中,于室温下测定了稀土配合物的激发光谱和发射光谱。在最佳激发波长为378 nm紫外光的激发下,稀土配合物在613 nm处发射出强的、尖锐的Eu(III)特征荧光,见图2。

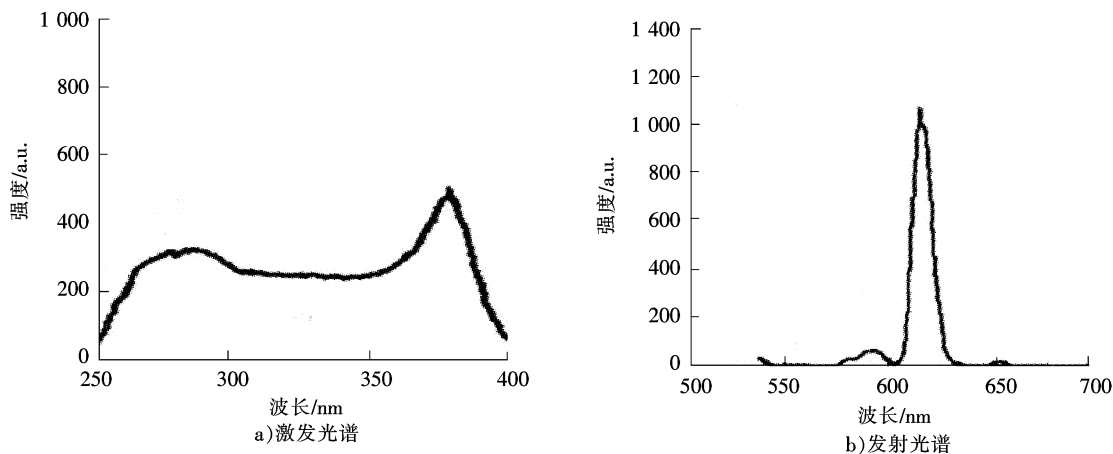


图2 $Eu(\gamma\text{-NTA})_3$ 的激发和发射光谱

Fig.2 Fluorescent excitation and emission spectra of $Eu(\gamma\text{-NTA})_3$

稀土有机配合物光致发光的能量传递过程一般如下:先由有机配体的基态单重态(S_0)吸收辐射能,产生受激的单重态(S_1),再通过非辐射方式将能量传递到稀土离子的某一激发态(又称振动能级),最后稀土离子以非辐射方式失去能量而降至低能态,或以辐射方式回到基态而发射稀土离子特征的荧光^[20]。荧光光谱测定结果表明, γ -NTA配体的最低激发三重态能级能与Eu(III)的振动能级很好匹配,并能敏化Eu(III)发光。

3 结 语

采用固相配位化学反应法合成稀土配合物,对合成时的温度、球磨时间进行了探讨优化。实验结果表明,固相合成反应适宜条件是在50℃时反应2.0 h,反应所得产物产率高于液相反应。经元素分析、紫外、红外光谱法和差热热重等方法表征了稀土配合物的结构为 $Eu(\gamma\text{-NTA})_3$,所得产物为无水二元稀土配合物。荧光光谱研究表明,Eu(III)与 γ -NTA之间存在着有效的能量传递,稀土配合物显示Eu(III)离子的特征发射光谱的发射谱线很窄,主发射峰发光强度很高,是具有一定应用价值的红色高亮发光材料。

参考文献/References:

- [1] 林美娟, 王文, 章文贡. 含 $Eu(OC_3H_7)_{xBy}$ 配合物的发光有机玻璃的性能研究[J]. 分子科学学报, 2006(12):416-420.
LIN Meijuan, WANG Wen, ZHANG Wengong. Properties of photoluminescent organic glass containing complex $Eu(OC_3H_7)_{xBy}$ [J]. Journal of Molecular Science, 2006(12):416-420.
- [2] BENAD J. The reactivity of solids yesterday and today[J]. Pure & Appl Chem, 1984, 56(12):1659.
- [3] 日本化学会. 无机固态反应[M]. 董万堂, 董绍俊译. 北京: 科学出版社, 1985.
The Chemical Society of Japan. Inorganic Solid State Reaction[M]. Translated by DONG Wantang, DONG Shaojun. Beijing: Science Press, 1985.
- [4] 张祖华, 吴茂英. 稀土- β 二酮配合物的合成及其应用[J]. 上海化工, 2003(1):27-29.
ZHANG Zuhua, WU Maoying. Preparation and application of rare earth β -diketone complex[J]. Shanghai Chemical Industry, 2003(1): 27-29.
- [5] 时建伟, 索全伶, 吕芳. 吡啶甲酰三氟丙酮类化合物的合成方法研究[J]. 内蒙古工业大学学报(自然科学版), 2008, 27(2):110-115.
SHI Jianwei, SUO Quanling, LYU Fang. A study on the new method of synthesizing niconitoyltrifluoroacetones[J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology(Natural Science Edition), 2008, 27(2):110-115.

- [6] 田君,尹敬群,欧阳克氘,等. 稀土- β -二酮类配合物荧光材料的合成进展[J]. 精细石油化工进展, 2002(9):21-23.
TIAN Jun, YIN Jingqun, OUYANG Kexian, et al. Synthesis of fluorescence coordination compounds of rare-earth with β -diketone[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2002(9):21-23.
- [7] 田君,尹敬群,欧阳克氘,等. 固相配位化学合成稀土有机转光剂[J]. 江西科学, 2002, 20(4):199-202.
TIAN Jun, YIN Jingqun, OUYANG Kexian, et al. Synthesis of rare earth organic light state coordination conversion agents by solid method[J]. Jiangxi Science, 2002, 20(4):199-202.
- [8] 于德才,洪广言,董相廷,等. 碳酸盐沉淀法制备稀土氧化物超微粉末[P]. 中国专利:93103702.6, 1993-03-29.
YU Decai, HONG Guangyan, DONG Xiangting, et al. Preparation of Rare Earth Oxide Ultrafine Powder Legalcarbonate Precipitation [P]. CN:93103702.6, 1993-03-29.
- [9] 李梅,柳召刚,胡艳宏,等. 碳酸氢铵沉淀法制备大颗粒稀土氧化物的研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(5): 717-720.
LI Mei, LIU Zhaogang, HU Yanhong, et al. Preparation of large particle rare earths oxide by precipitation with NH_4HCO_3 [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(5): 717-720.
- [10] 柳松,马荣骏. 水合稀土碳酸盐的红外光谱[J]. 科学技术与工程, 2004, 7(7):1430-1433.
LIU Song, MA Rongjun. IR of hydrated rare earth carbonates[J]. Science Technology and Engineering, 2004, 7(7):1430-1433.
- [11] 周益明,忻新泉. 低热固相合成化学[J]. 无机化学学报, 1999, 15(3):273-276.
ZHOU Yiming, XIN Xinquan. Synthetic chemistry for solid state reaction at low-heating temperatures[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 1999, 15(3):273-276.
- [12] 游效曾. 我国配位化学进展[J]. 化学通报, 1999(10):7-9.
YOU Xiaozeng. Developments and progresses of coordination chemistry in China[J]. Chemistry, 1999(10):7-9.
- [13] 时建伟,索全伶,吕芳,等. 吡啶甲酰三氟丙酮稀土配合物的合成、表征及荧光性能研究[J]. 稀土, 2008, 29(6): 21-25.
SHI Jianwei, SUO Quanling, LYU Fang, et al. Studies on synthesis, characterization and fluorescent property 4,4,4-trifluoro-1-(3-pyridyl)-1,3-butanedione-rare earth complexes[J]. Chinese Rare Earths, 2008, 29(6): 21-25.
- [14] SUO Quanling, LYU Fang, SHI Jianwei, et al. Studies on synthesis and fluorescent property of rare earth complexes AA and copolymers RE(ABMF) AA-co-MMA [J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(1):28-32.
- [15] 邢雅成,李小静,闫兰,等. 1-苯基-3-甲基-5-氧代吡唑-4-基乙醛酸稀土配合物的合成及表征[J]. 河北科技大学学报, 1993, 14(2):1-4.
XING Yacheng, LI Xiaojing, YAN Lan, et al. Synthesis and characterization of rare earth complexes of 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-glyoxalic acid[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 1993, 14(2):1-4.
- [16] 吕敬慈,陈军生,苏庆德,等. 镧与 8-羟基喹啉配合物固相化学合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(8):1262-1264.
LYU Jingci, CHEN Junsheng, SU Qingde, et al. Synthesis and characterization of lanthanum complex with 8-hydroxyquinoline by solid state reaction[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1997, 18(8):1262-1264.
- [17] GILLI G, BERTOHSI V, FERRETTI V, et al. Resonance assisted hydrogen bonding III: Ormation of intermolecular hydrogen bonded chains in crystals of β -diketone enols and its relevance to molecular association [J]. J Acta Cryst, 1993, B49:564-569.
- [18] 赵海燕. 含苯并咪唑席夫碱铜(II)配合物的合成、表征及电化学性质[J]. 河北工业科技, 2011, 28(6):355-358.
ZHAO Haiyan. Synthesis spectral characterization and electrochemical properties of Cu(II) complex of Schiff base derived from 2-(amin-oethyl)-benzimidazole dihydrochloride and salicylaldehyde[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2011, 28(6):355-358.
- [19] 何乐芹. 多相化 Salen-Mn(III)配合物的制备及其催化性能[J]. 河北工业科技, 2008, 25(2):65-68.
HE Leqin. Preparation and enantioselective epoxidation catalysis of anchored heterogeneous Salen-Mn(III) complex [J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2008, 25(2):65-68.
- [20] 黄春辉. 稀土配位化学[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
HUANG Chunhui. Rare Earth Coordination Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1997.