

含喹啉酮基团稀土配合物的合成及荧光性能研究*

王会镇¹, 杨维清¹, 杨海君², 张军庆², 刘跃佳²

(1. 西华大学理学院, 四川 成都 610039;
2. 西南科技大学材料科学与工程学院//四川省非金属复合与功能材料
重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

摘要: 制得了喹啉酮羧酸衍生物(C₁₆H₁₅N₃O₆)的稀土配合物, 通过红外、质谱、热重以及电化学分析表征了它们的结构, 确定了配合物的化学组成为 [Ln(C₁₆H₁₅N₃O₆)X] · nH₂O (Ln = Ce、Te)。之后对他们的荧光性能进行研究发现: 金属铈离子形成的配合物荧光强度为配体的3.0倍, 同时相比于配体, 配合物的最大荧光发射波长红移33.5 nm。金属铽离子形成的配合物相比于配体最大荧光发射波长红移46 nm。且两种配合物峰形明显优于单独的存在金属离子与配体。结果表明制得的稀土有机配合物有良好的荧光性能, 在光电及离子检测领域有潜在的应用价值, 对生物检测和荧光成像技术的发展具有重要意义。

关键词: 稀土配合物; 荧光性能; 光电

中图分类号: TQ216 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2015)04-0093-06

Synthesis and Fluorescence Properties of Quinolinone-Based Rare Earth Complexes

WANG Huizhen¹, YANG Weiqing¹, YANG Haijun², ZHANG Junqing², LIU Yuejia²

(1. College of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China;
2. School of Materials Science and Engineering//State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Quinolinone-based rare earth complexes were synthesized from carboxylic acid derivatives of quinolinone (**1**). Their structures were characterized by FTIR, TG, MS analyses, and the complexes were determined to be [Ln(C₁₆H₁₅N₃O₆)X] · nH₂O (Ln = Ce, Tb). The fluorescence properties of complexes and compound **1** were investigated. The result showed that the fluorescence intensity of cerium complex (**2**) was 3.0 times as the compound **1**. Meanwhile, the maximum fluorescence emission wavelength of complex **2** exhibited red shift (46 nm) compared to that of compound **1**. The maximum fluorescence emission wavelength of terbium complex (**3**) exhibited red shift (46 nm) compared to that of compound **1**. The peak pattern of the two lanthanide metal complexes was superior compared to that of compound **1** and metal ions. On the base of these results, the complexes have a good application prospect in optoelectronic field, and are significant to the technological development in biological detection and fluorescence imaging.

Key words: rare earth complexes; fluorescence properties; optoelectronic

* 收稿日期: 2015-01-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90713002); 四川省教育厅自然科学基金资助项目(12ZA156); 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地开放基金资助项目(11zxhk10)

作者简介: 王会镇(1988年生), 男; 研究方向: 有机合成; 通讯作者: 杨海君; E-mail: yanghaijun@swust.edu.cn

稀土金属配合物因其独特的发光性质,在发光材料、结构探针、荧光分析以及生物传感器等领域存在着广阔的应用前景^[1]。稀土配合物的荧光性能不仅与自身的能级结构有关,而且与配体的结构、性质及配位方式等密切相关。配体不同,配合物中稀土离子的激发光和发射光也会有所不同^[2]。因此,通过设计不同结构的螯合剂(配体)与选定的稀土离子进行配位,即可得到具有特定发光性能的稀土配合物。由于稀土配合物的特殊性质,其作为“荧光探针”在生物学、医药学等领域的研究中应用越来越广泛^[3]。但现阶段的稀土荧光探针仍然有结构复杂,成本过高的弊端,因此合成得到结构简单而且性能优异的稀土配合物已成为一个新的研究热点。4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮是一种重要的含氮杂环化合物,它的衍生物具有多种优良的生物活性同时兼具低毒、安全等特性,是一种应用广泛的药物前驱体,以4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮为原料可以得到多种喹啉酮类抗菌药物^[4]。目前,含喹啉酮基团的稀土金属配合物已有相关报道,但依然存在工艺复杂、合成难度大、荧光发光效率不高的缺点^[5]。为解决这一问题,在前期试验中已通过4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮与氨三乙酸反应制得新的喹啉酮酰胺衍生物NTA-CARBOSTYRIL 124,荧光研究表明其与鲑鱼精DNA具有明显的相互作用。在本实验中我们制得了该化合物的两种稀土金属(Ce、Tb)的配合物,并通过质谱、红外、热重、元素分析等手段进行了表征,荧光性能测定显示他们在光电领域和生物检测方面有很好的应用前景,并对荧光成像技术的发展具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂

喹啉酮氨三乙酸衍生物 NTA-CARBOSTYRIL 124 (**1**) 为自制^[6]; HCl, AR; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (购自阿拉丁公司), AR; $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (购自阿拉丁公司), AR; 二次蒸馏水(自制)。

1.2 仪器

荧光分光光度计 LS-55 (美国珀金埃尔默公司); 液相色谱-质谱联用仪 Varian1200 (美国瓦里安公司); 傅里叶变换红外光谱仪 Spectrum One 型 (美国 PE 仪器公司); 元素分析仪 Vario EL CUBE (德国元素分析系统); 同步热分析仪 SDT Q600 (美国 TA 仪器公司); 高速离心机 TG16-WS (湘仪离心机仪器有限公司); 电导率仪 DDS

-307 (上海雷磁)。

1.3 试验过程

1.3.1 铈有机配合物的制备 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.434 g, 1 mmol) 溶于少量的蒸馏水中备用。另取 1 mmol 前期制得的化合物 **1** 加到 10 mL 水中,可加入两滴氨水使其溶解彻底。然后将两部分溶液混合到一起,立即有沉淀生成,之后加热回流 1 h, 8 500 r/min 下离心 5 min。倾出上清液,棕黄色固体用蒸馏水洗两次,烘干即得到铈配合物 **2**, 产率为 80% (图 1)。同样方法可以制得白色铽配合物 **3**, 产率为 82% (图 1)。

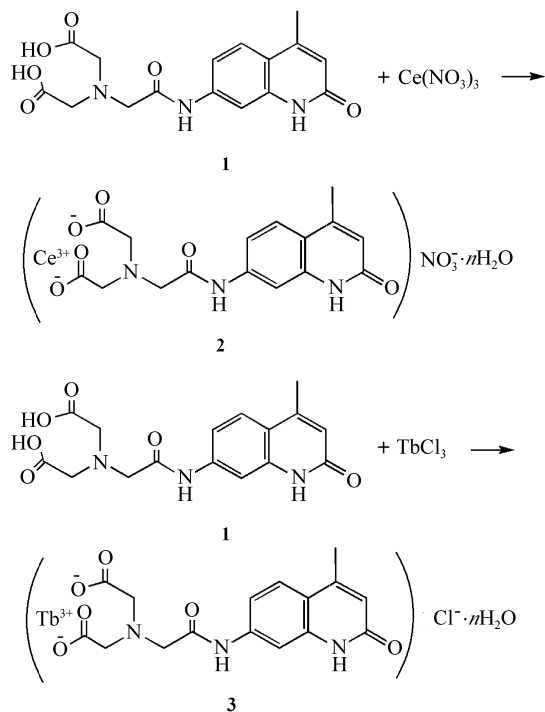


图 1 配合物 **2**, **3** 的合成

Fig. 1 Synthesis of complex **2**, **3**

2 结果与讨论

2.1 金属铈配合物 **1** 的合成及表征

实验中,由于所合成的喹啉酮氨三乙酸衍生物(**1**)在水中的溶解性较差。通过加入少量氨水的方法,使其转化为对应的铵盐,可以大大增加其水溶性。在化合物 **1** 的水溶液中加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液后,立即出现大量的淡黄色固体,初步表明金属铈已经与化合物 **1** 发生了配位反应,而且所生成的金属铈配合物的水溶性较差,可通过高速离心除水的方法加以分离。

金属 Ce 配合物 **2** 的红外见图 2。位于 $3\ 250 \sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 的缔合伸缩振动吸收

峰在配位后峰形变宽，由此可证实化合物 **1** 中的 -NH、-OH 与金属离子发生了配位^[7]。且与配体 **1** 相比配合物 **2** 表现出了羧基振动吸收峰和羟基吸收峰的消失以及酰胺吸收峰的红移。从红外数据来看，反应中金属铈与化合物 **1** 成功配位。

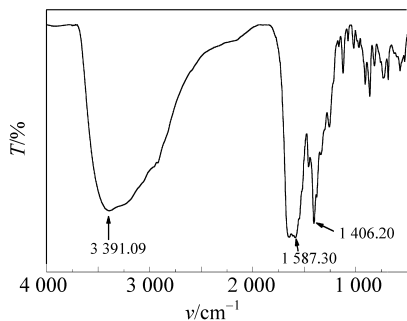


图 2 配合物 **2** 的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectrum of complex **2**

在空气氛围下，对金属铈配合物 **2** 进行热分析，得到配合物 **2** 的 TG-DTG 曲线（图 3）。配合物 **2** 受热后表现为四段不连续的失重，整体失重率为 64.73%。前两段失重温度在 210 °C 以内，推测可能为配合物 **2** 中水分子的失去，失重率为 14.82%，经计算可知一个配合物 **2** 分子中约含有 5 个水分子。第一段失重的温度在 100 °C 以内，失重率为 9.28%，可判断大约失去的是 3 个结晶水，而不是配位水^[8]。第二段失重温度在 100 ~ 210 °C，失重率 5.54%，据此判断大约是配合物 **2** 中两分子配位水的失去。第三段失重发生在 210 ~ 400 °C 区间，失重率为 48.20%，可能是配合物 **2** 分子中不稳定的羧基等含氧官能团的分解，其中还可能包括喹啉酮骨架的分解和氧化等^[9]。当温度升高至 400 °C 后，残余质量仍然有 1.71% 的失去，可能是少量碳化物的分解，最后剩余物为 CeO₂。

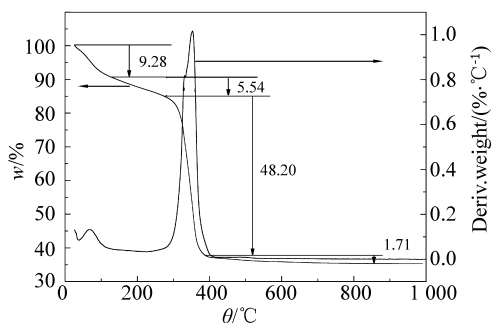


图 3 配合物 **2** 的 TG-DTA 曲线（空气）

Fig. 3 TG-DTA curves of complex **2** (air)

理论上，金属铈配合物 **2** 应该是化合物 A 与金属 Ce 的配合物 [Ce (C₁₆H₁₅N₃O₆)] NO₃（摩尔比为 1:1），相对分子质量计算值为 546.99。采用正离子模式对配合物 **2** 进行电喷雾质谱检测，所得质谱图见图 4。图谱中的 485.0 峰为配合物 **2** 失去一个 NO₃⁻ 后的准分子离子峰 [M - NO₃]⁺，证明配合物 **2** 确实是化合物 A 与金属 Ce 的配合物（摩尔比为 1:1），分子中参与配位的两个水分子在 ESI 源轰击下的离去不会引起电荷变化。

元素分析测定得到，配合物 **2** 的 C、H、N、O 的质量分数分别为 34.81%、2.41%、10.18% 和 25.98%，与 [Ce (C₁₆H₁₅N₃O₆) NO₃] · 5H₂O 的计算值 35.10%、2.76%、10.23%、26.30% 十分吻合。

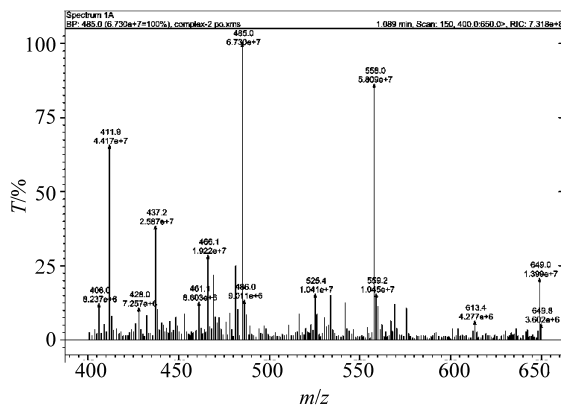


图 4 配合物 **2** 的 ESI-MS 谱图

Fig. 4 ESI-MS spectrum of complex **2**

在 25 °C 下，测定配合物 **2** 的 DMSO 溶液摩尔电导率值 Λ_m 在 11 ~ 12 S · cm² · mol⁻¹ 范围内，表明配合物在 DMSO 中不易解离，由此可知配合物 **2** 中 NO₃⁻ 参与了配位^[10]。综合以上分析，可推知配合物 **2** 的结构式见图 5^[11]。

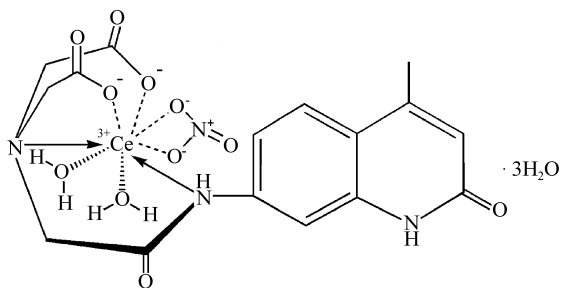


图 5 配合物 **2** 的结构式

Fig. 5 Molecular structure of complex **2**

2.2 金属铽配合物 3 的合成及表征

金属铽配合物 3 的红外见图 6。位于 $3\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 左右处的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 的缔合伸缩振动吸收峰在配位后峰形变宽, 由此可证实化合物 5 中的 $-\text{NH}$ 、 $-\text{OH}$ 与金属离子发生了配位。且与配体 1 相比配合物 3 中表现出的羰基振动吸收峰的消失以及酰胺吸收峰的位移都可以证明金属铽与化合物 1 成功配位^[7]。

在空气氛围下, 对金属铽配合物 3 进行热分析, 得到配合物 3 的 TG-DTG 曲线 (图 7)。配合物 3 受热后表现为四段不连续的失重, 整体失重率为 70.30%。前两段失重温度在 $200\ ^\circ\text{C}$ 以内, 可推测为配合物 3 中水分子的失去, 失重率 11.90%, 经计算可知一个配合物 3 分子中约含有 4 个水分子。第一段失重的温度在 $90\ ^\circ\text{C}$ 以内, 失重率约为 8.95%, 可判断失去的是 3 个结晶水, 而不是配位水。第二段失重温度在 $100\sim 200\ ^\circ\text{C}$, 失重率为 2.95%, 据此判断是配合物 3 中 1 分子配位水的失去。第三段失重发生在 $200\sim 520\ ^\circ\text{C}$ 区间, 失重率为 58.40%, 可能是配合物 3 分子中不稳定的羧基等含氧官能团的分解, 以及喹啉酮结构的分解和氧化等^[9]。温度升高至 $520\ ^\circ\text{C}$ 后, 残余质量无明显变化, 残留物为 Tb_2O_3 , 残余质量分数为 29.70%, 与计算值 29.73% 基本一致。从以上分析可知, 配合物 3 的分子式为 $[\text{Tb}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6)\text{Cl}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。元素分析测定配合物 3 的 C、H、N、O 的质量分数分别为 33.81%、2.51%、9.25% 和 24.61%, 与计算值 33.11%、2.61%、9.65%、24.81% 基本吻合。

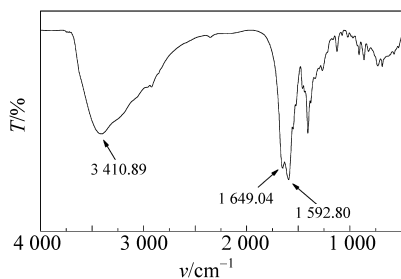


图 6 配合物 3 的红外谱图

Fig. 6 IR spectrum of complex 3

理论上, 金属铽配合物 3 应该是化合物 1 与金属 Tb 的配合物 $\text{Tb}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6)\text{Cl}$ (摩尔比为 1:1), 经计算其相对分子质量为 539.99。采用正离子模式对配合物 3 进行电喷雾质谱检测, 所得质谱图见图 8。图谱中的 540.9 为配合物 3 结合一个

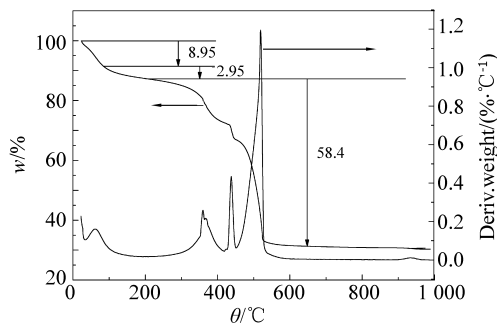


图 7 配合物 3 的 TG-DTG 曲线 (空气)

Fig. 7 TG-DTG curves of compound 3 (air)

H^+ 后的准分子离子峰 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 证明配合物 3 确实是化合物 1 与金属 Tb 的配合物 (摩尔比为 1:1), 分子中参与配位的一个水分子在 ESI 源轰击下的离去不会引起电荷变化。

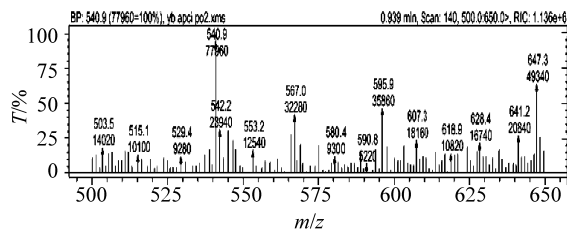


图 8 配合物 3 的 ESI-MS 谱图

Fig. 8 ESI-MS spectrum of complex 3

在 $25\ ^\circ\text{C}$ 下, 测定配合物 2 的 DMSO 溶液的 Λ_m 在 $10\sim 11\ \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内, 表明配合物在 DMSO 中不易解离, 由此可知配合物 3 中 Cl^- 参与了配位。综合以上分析, 可推知配合物 3 的结构式见图 9^[12]。

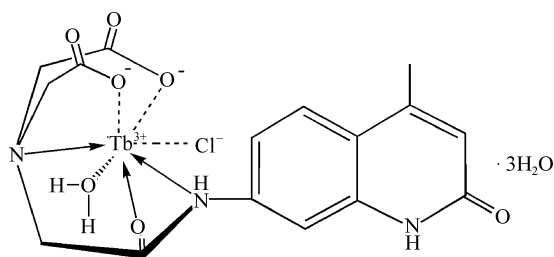


图 9 配合物 3 的结构式

Fig. 9 Molecular structure of complex 3

3 稀土配合物的荧光特性研究

3.1 铈及其配合物 2 的荧光分析

图 10 中, 曲线分别为铈配合物 2、化合物 1、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液在激发波长为 $320\ \text{nm}$ 时的荧

光曲线。可以看出在激发波长为 320 nm 下，配合物 **2**、化合物 **1**、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的最大荧光发射波长分别为 407.5、374.0、414.0 nm，最大荧光发射强度分别为 874.5、290、76.37。

相比化合物 **1** 配合物 **2** 的最大荧光发射波长发生红移，其最大发射强度为化合物 **1** 的 3.01 倍，且呈现出更好的峰形。这一方面是由于生成配合物以后，形成了更大的 π 共轭体系^[13]，配合物 **2** 中金属离子和配体距离适中，分子内电子转移自由能较低^[14]。稀土离子 Ce^{3+} 为 4f 未充满的电子构型，有一个电子，是顺磁性的，由 $f-f^*$ 跃迁引起的荧光发射比较弱，且 $f-f^*$ 跃迁属于组态内跃迁，终态和始态的宇称相同，是跃迁禁阻的，但当与具有刚性且含 N、O、S 等原子的侧链芳香基配位时则为理想的发光结构^[15]。因此在一定波长光的激发下，可以产生跃迁以致发光。当 Ce^{3+} 受激发后，4f 电子跃迁到 5d 能级，这一特点使得该配合物可作为激活离子应用于新型光电材料^[16-17]。

铈配合物 **2** 的荧光发射相比 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液最大发射波长基本不变，而最大发射强度是后者的 11.4 倍。出现这种情况的原因是金属离子在水溶液中很容易受到水分子的淬灭影响而使得荧光强度减小到很低的水平（只有 76.37），而形成配合物以后螯合基团对金属离子的屏蔽作用减少了水分子淬灭的影响^[18]，因而相比于 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ，配合物 **2** 的最大发射强度有明显增加，这些特点使得配合物 **2** 在新型发光材料领域有很广泛的应用前景。

配合物 **3**、 TbCl_3 的最大荧光发射波长分别为 374、420、360 nm，最大荧光发射强度分别为 290、247.4、29.05。

铽配合物 **3** 相比化合物 **1** 其最大荧光发射强度略有降低，最大发射波长表现出红移。相比化合物 **1** 的荧光曲线中较多的杂峰，铽配合物 **3** 呈现出更好的峰形。通常铽的配合物发光主要由 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6, ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁产生^[19]，根据 Antenna 效应以及 Dexter 的固体敏化发光理论，有机配体吸收激发光由基态的单重态 S_1 跃迁至基态的三重态 T_1 ， T_1 又弛豫至最低激发三重态 T_2 ，如果 T_2 与稀土离子的振动能级能量相匹配，则能量可由 T_2 传递给稀土离子的振动能级，当能量以辐射的形式跃迁回基态时发射出稀土离子的特征荧光。化合物 **1** 分子中含有共轭体系，形成配合物以后，配合物 **3** 中金属离子和配体距离适中，受到激发光照射后配体发生电子跃迁到达激发态，能量由配体转移到金属离子，金属离子跃迁至激发态，最后通过非辐射跃迁得以释放，进而产生荧光现象。但相比配合物 **2** 其能量转移的效率较低，可能是因为在铽的激发态能级和具有多种形式的最高基态能级之间存在有更大的能量间隙，由于供体（配体）和受体（铽）的电子域存在偏振和各向异性影响了配体到金属离子的能量转移^[20-21]，结果是荧光增加不太明显，与其中包含的光引发的电子转移（PET）机理有关，这在 Tb^{3+} 的检测领域有潜在的应用价值^[22]。

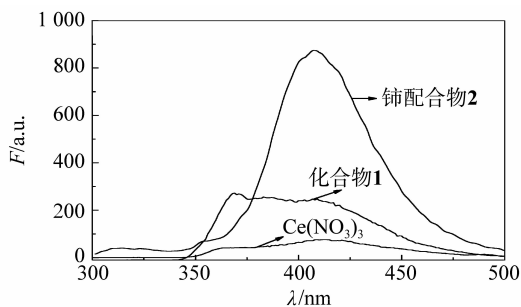


图 10 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (1.0×10^{-4} mol/L) 与配合物 **2** (1.0×10^{-4} mol/L) 的荧光谱图

Fig. 10 Fluorescence spectra of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and Ce-complex **2**

3.2 铽及其配合物 **2** 的荧光分析

图 11 中，曲线分别为化合物 **1**、铽配合物 **3**、 TbCl_3 水溶液在激发波长为 320 nm 时的荧光曲线。可以看出在激发波长为 320 nm 下，化合物 **1**、铽

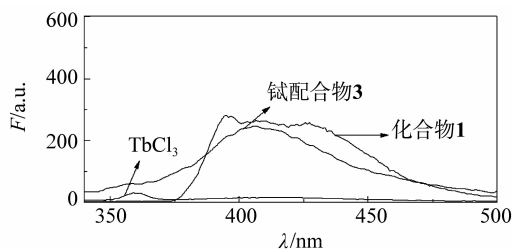


图 11 化合物 **1** (1.0×10^{-6} mol/L) 与 Tb 配合物 **3** (1.0×10^{-6} mol/L) 的荧光谱图

Fig. 11 Fluorescence spectra of compound **1** and Tb-complex **3**

TbCl_3 溶液在此区间的荧光发光强度非常低（只有 29.05），这说明在水溶液中水分子对铽离子的淬灭作用非常明显，一方面使得配体到金属离子的电荷转移未以荧光发射的形式得到释放，还有一种情况是光诱导的电子转移发生了非辐射跃迁，这些都会最终导致荧光淬灭。与 TbCl_3 溶液相比，铽配合物 **3** 的最大荧光发射波长发生红移，最大荧光

发光强度是 TbCl_3 溶液的 8.52 倍, 这说明铽在配合物 **3** 中, 配体与金属离子的距离较为适中, 电子转移自由能较低, 从而使得配合物的荧光发光强度高于单独存在的金属离子。

4 结 论

通过荧光光谱法研究了金属铈、铽以及它们的有机配合物的荧光发光性能。结果表明: 相比于作为有机配体的喹啉酮氨三乙酸衍生物 (**1**), 镧系金属配合物的最大荧光发射波长表现出不同程度的红移, 且荧光曲线杂峰明显减少。所测定的金属配合物中, 金属铈配合物 **2** 的荧光发光强度最大, 较相对应的金属化合物和配体而言强度增加最为明显; 金属铽配合物 **3** 的荧光发光强度较配体化合物 **1** 未见明显增加。这与镧系金属离子的能级结构, 以及金属配合物的空间构型有很大的关系, 有助于研究电子能级跃迁及配合物空间构型。

综合以上分析, 以喹啉酮氨三乙酸衍生物为配体制得的两种镧系金属配合物表现出特殊的荧光性能, 在光电领域及离子检测方面有潜在的应用价值, 对生物检测和荧光成像技术的发展具有重要意义。

参考文献:

- [1] 刘红梅, 贾丹丹, 宋爱君, 等. 稀土金属配合物发光性能研究进展及应用 [J]. 中国稀土学报, 2006, 12 (24): 10 - 15.
- [2] CROSBY G A, WHAN R E. Extrem variations of the emission spectra of dychelates [J]. *Naturwissenschaften*, 1960, 47: 276.
- [3] MORRISON L E, STOLS L M. Sensitive fluorescence-based thermodynamic and kinetic measurements of DNA hybridization in solution [J]. *Biochemistry*, 1993, 32: 3095 - 3104.
- [4] CAI B L, HONG P Z, YANG P, et al. Effect of enzyme hydrolyzed protein of tunna head on immune function of mice [J]. *Natural Product Research Development*, 2007, 19: 791 - 795.
- [5] 孙刚, 李文连, 虞家琪. 有机材料 $\text{TB}(\text{ACAC})_3\text{Phen}$ 为发射层的绿色发光二极管 [J]. 中国稀土学报, 1996, 14(3): 220 - 223.
- [6] 王会镇, 肖梅杰, 张军庆, 等. 喹啉酮荧光探针的合成及性能研究 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2014, 53(2): 95 - 99.
- [7] WANG X H, FAN L, LIU H, et al. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent synthesis, characterization and structure activity study [J]. *Polymer Bulletin*, 2005, 55: 105 - 113.
- [8] ZHAO Y R, HOU A X, DONG J X, et al. Solution-reaction calorimetric study of coordination compounds of rare earth perchlorates with alanine and imidazole [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2004, 22: 1267 - 1271.
- [9] 何其庄, 杨小飞, 钱秀萍. 稀土间氨基苯甲酸 8 - 羟基喹啉三元配合物的合成、表征及抑菌作用研究 [J]. 中国稀土学报, 2002, 10(20): 1 - 5.
- [10] GEARY W J. The use of conductivity measurements inorganic solvents for the characterisation of coordination compounds [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1971, 7(1): 81 - 85.
- [11] BINNEMANS K, GALYAMETDINOV Y G, DEUN R V, et al. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(18): 4335 - 4344.
- [12] TIAN R L, ZHENG Y Y, BAO D W, et al. Synthesis, characterization, antioxidant activity and DNA-binding studies of two rare earth (III) complexes with naringenin-2-hydroxybenzoyl hydrazone ligand [J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, 43: 1688 - 1695.
- [13] WANG H H, HE P, YAN H J, et al. Synthesis, characteristics and luminescent properties of a new europium (III) organic complex applied in near UV LED [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 156: 6 - 11.
- [14] CHA A, SNYDER G E, SELVIN P R, et al. Atomic scale movement of the voltage sensing region in a potassium channel measured via spectroscopy [J]. *Nature*, 1999, 402: 9 - 13.
- [15] ZHAO F L, XI P, XIA H, et al. Luminescent polymethacrylate composite nanofibers containing a benzoic acid rare earth complex: Morphology and luminescence properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 641: 132 - 138.
- [16] 笪祖林, 王星, 杨聪明, 等. 稀土铈 - 对甲基苯甲酸 - 2,2' - 联吡啶配合物的合成、表征及荧光性能 [J]. 化工科技, 2008, 16(2): 1 - 3.
- [17] DUAN T W, YAN B. Novel luminescent hybrids prepared by incorporating a rare earth ternary complex into CdS QD loaded zeolite Y crystals through coordination reaction [J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 3395 - 3402.
- [18] CHA A, BEZANILLA F. Characterizing voltage-dependent conformational changes in the Shaker K^+ channel with fluorescence [J]. *Neuron*, 1997, 19: 1127.
- [19] FENG S Y, LI W X, GUO F, et al. Luminescence enhancement of terbium (III) perchlorate by 2,2' - dipyridyl on bis(benzylsulfanyl)methane complex and luminescence mechanism [J]. *Luminescence*, 2014, 29: 791 - 797.
- [20] LIN W Y, LONG L L, YUAN L, et al. Ratiometric fluorescent probe for cysteine and homocysteine displaying a large emission shift [J]. *Organic Letters*, 2008, 10: 5577 - 5580.
- [21] SIMON J A, POPE BENJAMIN P. Burton-Pye lanthanide complexes for luminescence imaging applications [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2005, 40: 1 - 31.
- [22] LU Y, YAN B, LIU J L. Nanoscale metal-organic frameworks as highly sensitive luminescent sensors for Fe^{2+} in aqueous solution and living cells [J]. *Chemical Communication*, 2014, 50: 9969 - 9971.