

铽配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的合成及阴离子识别研究

张灯青* 赵圣印 刘海雄

(东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

摘要: 本文设计合成了稀土铽配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 作为阴离子试剂, 利用荧光光谱考察了其与 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 AcO^- 和 H_2PO_4^- 等阴离子的作用。研究结果表明: 不同阴离子的加入能够调控 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的发光行为, 当一定量的氟离子(醋酸根离子、磷酸二氢根离子)加入到 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的乙腈溶液中后, 荧光发射增强; 过量的氟离子(醋酸根离子、磷酸二氢根离子)加入后则使其荧光淬灭。而在乙腈和水混合溶液中, $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 则能选择性识别氟离子和磷酸二氢根离子。

关键词: 荧光调控; 氟离子; 磷酸二氢根离子; 铽配合物

中图分类号: O614.341; TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1816-06

A Terbium Complex $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$: Synthesis and Anion Recognition Properties

ZHANG Deng-Qing* ZHAO Sheng-Yin LIU Hai-Xiong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract: A terbium complex $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ was synthesized and characterized. The recognition behavior of the complex toward various anions has been evaluated. Detailed emission spectral study reveals that the luminescent properties of the receptor depend on the anions added into the solution. When appropriate equivalents of fluoride (acetate or dihydrogen phosphate) anions were added into the CH_3CN solution of $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$, a fluorescence enhancement of the terbium complex was observed. After excessive equivalents of fluoride (acetate or dihydrogen phosphate) anions were added, the fluorescence quenching of the system was resulted. However, in the semi-aqueous solution, the terbium complex shows a remarkable selectivity of fluoride and dihydrogen phosphate anions over other anions.

Key words: luminescence modulation; fluoride anion; dihydrogen phosphate; terbium complex

阴离子的选择性识别在近年来引起了人们极大的兴趣^[1,2]。在阴离子中, 氟离子^[3,4]和磷酸二氢根离子^[5]由于其在生物体系中扮演的重要角色而备受关注。文献中报道的对氟离子和磷酸二氢根离子具有识别能力的受体分子通常含有氢键给体基团^[6-17]和金属离子^[18-20], 而阴离子与金属离子之间作用力通常较强, 因此在离子识别方面显示出独特的优势。

稀土配合物因具有荧光寿命长、光色纯度好、发光效率高、对配体修饰不影响中心离子发射等特

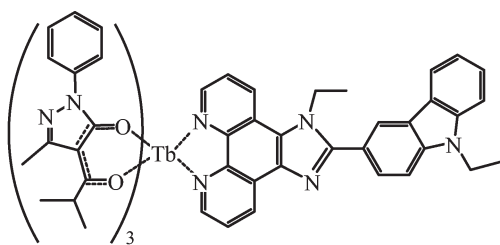
点而被广泛用于阴离子的识别^[21,22], 如 Ziessel 等利用稀土配合物实现了对硝酸根离子的检测^[23,24]。近來我们也利用铈和铽配合物实现了对氟离子的选择性识别^[25,26], 但这 2 个配合物中的中性配体荧光较弱, 加入阴离子后虽可置换出中性配体, 但荧光变化幅度不大, 为了获得更加明显的荧光变化信号, 我们引入了荧光较强的中性配体 PhCA 合成了铽配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ (图 1) 用于阴离子的识别, 取得了令人满意的结果。

收稿日期: 2008-05-19。收修改稿日期: 2008-07-25。

东华大学青年基金资助项目(No.105100044037)。

*通讯联系人。E-mail: dqzhang@dhu.edu.cn

第一作者: 张灯青, 男, 30 岁, 博士; 研究方向: 稀土配合物功能材料和超分子化学。

图 1 配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的结构Fig.1 Structure of $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

四丁基氟化铵(A.R.)、四丁基氯化铵(A.R.)、四丁基溴化铵(A.R.)、四丁基碘化铵(A.R.)、四丁基高氯酸铵(A.R.)、四丁基硝酸铵(A.R.)、四丁基醋酸铵(A.R.)和四丁基磷酸二氢铵(AR)均购自 Acros 公司; 1-苯基-3-甲基-4-异丁基-5-吡唑啉酮(C.P.)购自上海跃龙化工厂。

紫外可见光谱在 Shimadzu UV-2550 型紫外分光光度计上测定; 元素分析由 Vario EL III O-元素分析系统测试完成; Bruker AV 400 MHz 型核磁共振仪测试核磁共振谱; 荧光光谱在 Edinburgh LFS920 光谱仪上测定。

1.2 配体 PhCA 的合成

配体 PhCA 的合成参见文献方法^[27]。¹H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 9.18 (t, $J=2.0$ Hz, 2H), 9.13 (dd, $J=2.4$ Hz, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.64 (t, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.16 (dd, $J=2.4$ Hz, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.82~7.91 (m, 1H), 7.73~7.67 (m, 2H), 7.59~7.46 (m, 3H), 7.30~7.27 (m, 1H), 4.73 (q, 2H), 4.54 (q, 2H), 1.62 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.51 (t, $J=6.8$ Hz, 3H)。

1.3 配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的合成^[28]

将 1-苯基-3-甲基-4-异丁基-5-吡唑啉酮(3.0 mmol)和三乙胺(3 mmol)溶于 10 mL 乙醇中, 搅拌混合物 10 min 后, 再加入 PhCA(1.0 mmol)和 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol), 搅拌并回流 3 h 后, 冷至室温, 减压旋蒸除去溶剂, 析出物用水洗涤。粗产品用乙醇/水(8:2, V/V)重结晶, 得到产物 1.06 g, 产率 80%。元素分析 (%) 实验值: C 63.95, H 5.35, N 11.46; 按 $\text{C}_{71}\text{H}_{68}\text{N}_{11}\text{O}_6\text{Tb}$ (1 330.3) 计算的理论值: C 64.10, H 5.15, N 11.58。

1.4 阴离子滴定实验

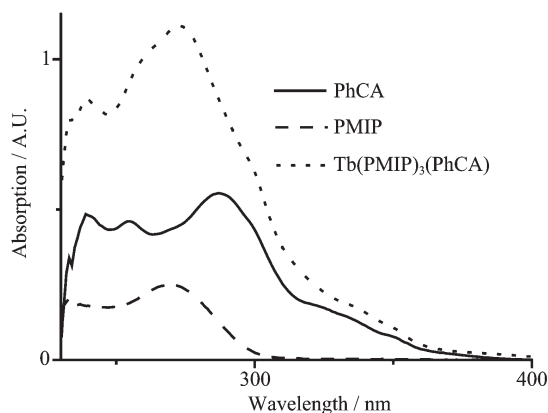
把 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的乙腈溶液移入石英比色皿中, 再用微量注射器逐渐向其

中加入不同阴离子的浓溶液 ($\text{X}=\text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , AcO^- , H_2PO_4^-), 搅拌均匀后测试其吸收光谱和荧光光谱。由于加入浓溶液的体积较小, 对原溶液的稀释可以忽略不计。

2 结果与讨论

2.1 紫外可见吸收光谱

配体 (PMIP、PhCA) 和 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 在乙腈中的紫外可见吸收光谱见图 2。PMIP 的最大吸收峰位于 270 nm, 归于 β -二酮烯醇式 $\pi-\pi^*$ 吸收。配体 PhCA 在 287 nm 处有 1 个主吸收峰。和配体 PMIP 的光谱相比, $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的吸收最大值红移了 3 nm, 这是因为配体和铽离子配位后增大了其共轭结构。从图 2 中还可以看到: 在乙腈溶液中 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的光谱形状和 PMIP 的类似, 说明稀土 Tb 离子的配位没有显著影响 PMIP 的单重态能级。PMIP、PhCA 和 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 在最大吸收波长处的摩尔吸光系数(ϵ)分别为 2.51×10^4 , 5.55×10^4 和 $1.11 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 表明 2 个配体和 Tb 配合物都有较强的吸光能力。

图 2 PMIP、PhCA 和 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在乙腈中的紫外可见吸收光谱Fig.2 UV-Vis spectra of PMIP, PhCA and $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in CH_3CN

2.2 荧光激发光谱和荧光发射光谱

配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 在乙腈中的激发光谱和发射光谱见图 3, 在 280 nm 光激发下, Tb^{3+} 发出特征的荧光发射, 分别位于 489, 546, 583 和 621 nm, 对应于 5D_4 能级失活到相应的基态 7F_J ($J=6, 5, 4, 3$)。最强发射峰位于 546 nm, 对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的跃迁。 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的激发光谱和 PMIP 的吸收光谱重叠很好, 说明 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的发射主要来自 PMIP 吸收的能量。

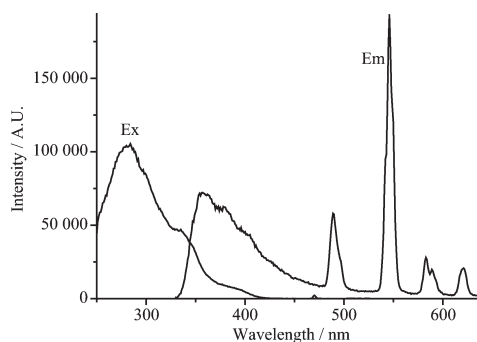


图 3 298 K 时乙腈溶液中 Tb(PMIP)₃(PhCA) 的激发光谱和发射光谱

Fig.3 Excitation and emission spectra of Tb(PMIP)₃(PhCA) in CH₃CN at 298 K

2.3 Tb 配合物的光物理性质

以罗丹明 6G 为参比(乙醇溶液, 1.0 μmol·L⁻¹, $\phi_a = 0.92$), 在乙腈溶液中 Tb(PMIP)₃(PhCA) 和 Tb(PMIP)₃(H₂O)₂ 的荧光量子产率(ϕ_{overall})分别为 0.27% 和 2.97%^[29](表 1)。荧光寿命(τ)分别为 94.6 和 341.1 μs, 且荧光寿命为单指数衰减曲线。

为了进一步理解配体修饰对配合物 Tb(PMIP)₃

表 1 乙腈中 Tb(PMIP)₃(PhCA) 和 Tb(PMIP)₃(H₂O)₂ 的光物理性质

Table 1 Photophysical properties of Tb(PMIP)₃(PhCA) and Tb(PMIP)₃(H₂O)₂ in CH₃CN

System	λ_{max} / nm	τ / μs	ϕ_{overall} / %	ϕ_{Ln} / %	ϕ_{transfer} / %
Tb(PMIP) ₃ (H ₂ O) ₂	546	341.1	2.97	5.3	56.3
Tb(PMIP) ₃ (PhCA)	546	94.6	0.27	1.2	22.5
Tb(PMIP) ₃ (PhCA)+3F ⁻	546	114.9	2.43	4.9	49.6

例如: 10 μmol·L⁻¹ 的 Tb(PMIP)₃(PhCA) 和 1.25 μmol·L⁻¹ 的罗丹明 6G 混和, Tb³⁺ 配合物 ($\lambda_{\text{em}} = 546$ nm) 的荧光寿命从 94.6 下降到 80.2 μs, 表明有 15.2% 的能量从 Tb(PMIP)₃(PhCA) 转移到罗丹明 6G。利用方程式(3), 计算得到 Tb(PMIP)₃(PhCA) 的荧光发射效率(ϕ_{Ln})为 1.2%(表 1)。根据方程式(1), 结合 Tb(PMIP)₃(PhCA) 荧光量子产率(ϕ_{overall})可以计算出 Tb(PMIP)₃(PhCA) 中从配体到 Tb³⁺ 的能量转移效率(ϕ_{transfer})为 22.5%(表 1)。利用同样的方法, 可以计算出 Tb(PMIP)₃(H₂O)₂ 的能量转移效率(ϕ_{transfer})为 56.3%, Tb³⁺ 的发射效率(ϕ_{Ln})为 5.3%。

为了理解 Tb 配合物的能量转移过程, 需要测定相关化合物的能级。利用紫外吸收光谱的吸收边, 可以得到 PMIP 和 PhCA 的单重态能级分别为 32 260 cm⁻¹(310 nm) 和 30 770 cm⁻¹(325 nm)。参照我们以前的方法^[25], 利用磷光光谱的较低发射吸收边可以推算出 PMIP 和 PhCA 的三重态能级 (³ππ*) 分别为 23 000 cm⁻¹(435 nm) 和 20 830 cm⁻¹(480 nm), 因

(PhCA) 光物理性质的影响, 需要计算配合物 Tb(PMIP)₃(PhCA) 和 Tb(PMIP)₃(H₂O)₂ 中配体到 Tb³⁺ 的能量转移效率(ϕ_{transfer})和 Tb³⁺ 发射的几率(ϕ_{Ln}), 根据文献^[30]和我们的工作基础^[25,31,32], 对于暗室里的稀土配合物而言, 总的发光效率等于 ϕ_{transfer} 和 ϕ_{Ln} 之积:

$$\phi_{\text{overall}} = \phi_{\text{transfer}} \phi_{\text{Ln}} \quad (1)$$

其中 ϕ_{overall} 是稀土配合物的总量子产率。

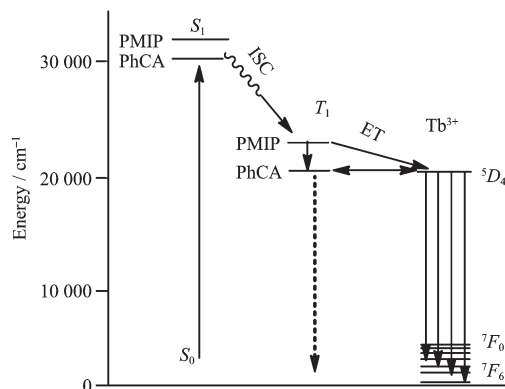
当稀土配合物与一个已知量子产率且荧光寿命很短(ns)的受体混合时, 可以在两者之间发生有效的能量传递(ϕ_{ET})。 ϕ_{Ln} 可以从荧光寿命的衰减和荧光强度的测量结果计算出来, 具体如下:

$$\phi_{\text{ET}} = 1 - (\tau_{\text{da}} / \tau_{\text{d}}) \quad (2)$$

$$\phi_{\text{Ln}} = \phi_{\text{a}} (I_{\text{da}} / I_{\text{ad}}) / (1 / \phi_{\text{ET}} - 1) = \phi_{\text{a}} I_{\text{da}} (\tau_{\text{d}} - \tau_{\text{ad}}) / (I_{\text{ad}} \tau_{\text{ad}}) \quad (3)$$

其中 ϕ_{a} 是受体的荧光量子产率; τ_{ad} 和 τ_{d} 分别是在受体存在和不存在时稀土配合物的荧光寿命; I_{da} 是受体存在时残余的稀土配合物的发射积分面积; I_{ad} 是受体的荧光发射峰面积。本实验中所采用的能量受体是罗丹明 6G ($\phi_{\text{a}} = 0.92$, $\tau = 10$ ns), 溶剂为乙醇。

此可以得到如图 4 所示的能量转移过程图。



S₁: First excited singlet state, T₁: First excited triplet state

图 4 在 Tb(PMIP)₃(PhCA) 中各组分的能级和能量转移过程

Fig.4 Schematic energy level diagram and the energy transfer process in the system of Tb(PMIP)₃(PhCA)

通常情况下, Tb 配合物的发光敏化路径可能如

下: 配体由基态被激发到激发单重态, 接着通过系间窜跃到配体三重态, 紧接着能量从配体的三重态转移到中心离子。在此过程中, Tb^{3+} 的 $4f$ 电子从基态被激发到 5D_4 能级, 最后 $4f$ 电子从 5D_4 激发态跃迁回到基态发射出稀土 Tb 的特征发射^[33,34]。由以上计算可以得到 PMIP 和 PhCA 的单重态到三重态的能级差 ΔE ($^1\pi\pi^*-^3\pi\pi^*$) 分别为 9 260 和 9 940 cm^{-1} (图 4)。根据 Reinholdt's 经验规则^[35]: 当 ΔE ($^1\pi\pi^*-^3\pi\pi^*$) 至少为 5 000 cm^{-1} 时, 系间窜跃过程将是有效的, 因此对 PMIP 和 PhCA 来说, 它们的系间窜跃过程均是有效的。另一方面, PMIP 的三重态能级 ($\approx 23\,000\text{ cm}^{-1}$) 比 Tb^{3+} 的 5D_4 能级 (20 400 cm^{-1}) 高, 配体和金属中心的能级差 ΔE ($^3\pi\pi^*-^5D_4$) 为 2 600 cm^{-1} 。根据 Latva's 经验规则^[36], 对 Tb^{3+} 来说, 当 ΔE ($^3\pi\pi^*-^5D_4$) $> 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 时, 配体到金属中心的跃迁过程是最理想的。因此可以得出结论: 从 PMIP 到 Tb^{3+} 的能量转移过程是有效的, 也就是说 PMIP 是适合敏化 Tb^{3+} 的。相反, PhCA 的 $^3\pi\pi^*$ 能级 ($\approx 20\,830\text{ cm}^{-1}$) 和 Tb^{3+} 的 5D_4 能级 (20 400 cm^{-1}) 很接近, ΔE ($^3\pi\pi^*-^5D_4$) = 430 cm^{-1} , 如此小的差值以至于不能阻止从 Tb^{3+} 激发态到 PhCA 的三重态的能量回传。此外, PhCA 的三重态的能级比 PMIP 低, 从 PMIP 到 PhCA 的能量转移也可能发生。因此, 不难理解, $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 荧光量子产率 (ϕ_{overall} , 0.27%) 比 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{H}_2\text{O})$ (2.97%) 低。

2.4 阴离子对配合物的荧光调控

阴离子对配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的荧光调控及滴定实验均在乙腈溶液中进行。 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的荧光强度对 $c_{\text{anion}}/c_{\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})}$ 作图所得滴定曲线见图 5。

由图 5 可见, 加入不同的阴离子对配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的荧光调控行为是不一样的。例如, 加入 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 等阴离子对 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的荧光发射行为几乎没有影响。与 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 等阴离子相比, 镧系元素配合物受体更容易结合 F^- 、 H_2PO_4^- 和 AcO^- 。事实上, 加入 F^- 、 H_2PO_4^- 和 AcO^- 可以很好的调控配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的荧光发射行为 (图 5)。例如, 从图 6 中可以看到, 在配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ ($10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的乙腈溶液中, 加入氟离子的时候, 铽离子的特征发射峰增强 ($\lambda_{\text{ex}}=280\text{ nm}$) 且伴随着 414 nm 处 PhCA 发射峰的增强 (图 6a), 和我们以前的研究结果相比^[25], 现象更加明显, 可以清楚的显示出该中性配体被加入的阴离子置换出稀土中心的配位壳层, 中性配体的

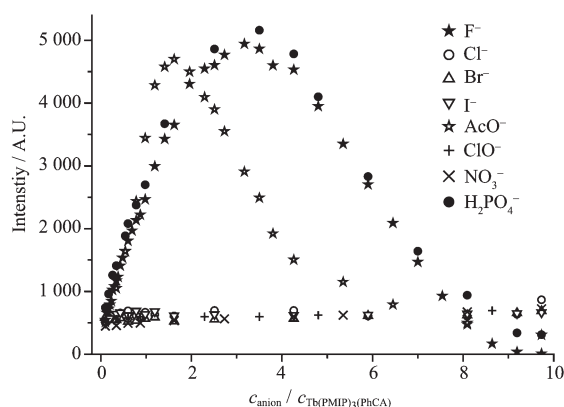


图 5 向 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ ($1.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的乙腈溶液中加入 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 AcO^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 的荧光滴定曲线

Fig.5 Fluorescent titrations of $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ ($1.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) upon addition of F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , ClO_4^- , NO_3^- and H_2PO_4^- in CH_3CN

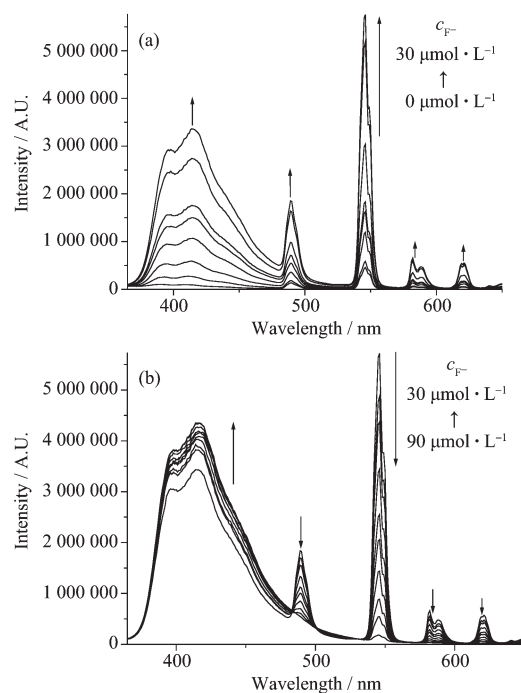


图 6 Bu_4NF 对配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ (CH_3CN , $1.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的荧光滴定曲线

Fig.6 Fluorescent titrations of $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ (CH_3CN , $1.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) upon addition of Bu_4NF

荧光发射逐渐增强。当加入的 Bu_4NF 的量约是配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的 3 倍时, 荧光强度增强达到最大值, 此时的荧光量子产率为 2.43% (表 1), 在此情况下, 该混合物的能量转移效率 (ϕ_{transfer}) 和 Tb^{3+} 的发射几率 (ϕ_{Ln}) 分别为 49.6% 和 4.9% (表 1), 和配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 相比, $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 和氟离子的混合物的能量转移效率 (ϕ_{transfer}) 和 Tb^{3+} 的发射几率

(ϕ_{Ln})均增大。由于氟离子强的键合能力,氟离子能够取代 1 个溶剂分子和 1 个 PhCA 分子,因为它们和中心 Tb^{3+} 的配位能力较弱,此时 Tb^{3+} 达到了九配位^[37],因此,从 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级和 PMIP 的三重态能级到 PhCA 三重态能级的能量回传被抑制了(图 4),相应地, Tb^{3+} 的发射几率(ϕ_{Ln})和混合物的荧光量子产率均提高了。然而,继续加入过量的 Bu_4NF 引起了 Tb^{3+} 的特征发射峰的降低,当加入约 9 倍量的 Bu_4NF 时,配合物的发射被淬灭了(图 6b)。这个现象可解释如下:当加入更多的氟离子时,PMIP 完全被键合能力更强的氟离子取代,导致了从 PMIP 到 Tb^{3+} 的配体敏化的能量转移过程的中断,相应地降低了配合物体系的荧光量子产率。醋酸根离子和磷酸二氢根离子也能对该配合物的荧光发射行为进行相似的调控(图 5)。因此,加入氟离子、醋酸根离子和磷酸二氢根离子均能调控该配合物的能量转移路径从而影响 Tb^{3+} 发射的量子产率,最终实现了对配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 荧光发射行为的调控。

然而,当把配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 溶解在 9:1 (V/V) 的乙腈和水的混合溶液中时,加入氟离子、醋酸根离子和磷酸二氢根离子仅仅引起配合物荧光发射的淬灭(图 7)。在该情况下,配位水分子能够与 PhCA 竞争,逐渐将其置换出 Tb^{3+} 的第一配位层,抑制了从 Tb^{3+} 的激发态到 PhCA 三重态的能量回传。事实上,此时在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (9:1, V/V) 的混合溶液中的荧光发射强度更大。当加入氟离子的时候,PMIP 被氟离子取代,导致了从 PMIP 到 Tb^{3+} 配体敏化能

量转移过程的中断(图 4),使 Tb^{3+} 的荧光发射被淬灭。然而,当加入不同的阴离子的时候,对配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 的荧光淬灭程度是不同的(图 7)。当加入醋酸根离子达到约 60 倍量的时候,荧光才被完全淬灭,而加入的氟离子和磷酸二氢根离子达到约 9 倍量的时候,配合物的荧光就能够被完全淬灭,其它的阴离子干扰较小(图 7)。因此,在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (9:1, V/V) 的混合溶液中,可以利用该现象来实现对氟离子和磷酸二氢根离子的选择性识别,而仅仅在乙腈溶液中是不可能对它们进行区分的。因此,在此条件下,配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ 可以从其它阴离子中选择性地识别氟离子和磷酸二氢根离子,这是因为氟离子和磷酸二氢根离子与 Tb^{3+} 有强的亲合能力的缘故^[38]。

参考文献:

- [1] Gale P A, García-Garrido S E, Garric J. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**,**37**(1):151~190
- [2] Vilar R. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**,**(3)**:357~367
- [3] Kirk K L. *Biochemistry of the Halogens and Inorganic Halides*. New York: Plenum Press, **1991**.58
- [4] Kleerekoper M. *Endocrinol. Metab. Clin. North Am.*, **1998**, **27**(2):441~445
- [5] Hirsch A K H, Fischer F R, Diederich F. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**,**46**(3):338~352
- [6] Anzenbacher Jr P, Jursíková K, Sessler J L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(38):9350~9351
- [7] Miyaji H, Sato W, Sessler J L, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, **41**(9):1369~1373
- [8] Lin Z H, Zhao Y G, Duan C Y, et al. *Dalton Trans.*, **2006**, (30):3678~3684
- [9] Maeda H, Kusunose Y. *Chem. Eur. J.*, **2005**,**11**(19):5661~5666
- [10] Devaraj S, saravanakumar D, Kandaswamy M. *Tetrahedron Lett.*, **2007**,**48**(17):3077~3081
- [11] Chetia B, Iyer P K. *Tetrahedron Lett.*, **2008**,**49**(1):94~97
- [12] Saravanakumar D, Devaraj S, Iyyampillai S, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2008**,**49**(1):127~132
- [13] dos Santos C M G, Fernández P B, Plush S E, et al. *Chem. Commun.*, **2007**,**(32)**:3389~3391
- [14] Plitt P, Gross D E, Lynch V M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2007**, **13**(5):1374~1381
- [15] Ghosh A, Ganguly B, Das A. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46** (23): 9912~9918
- [16] Chawla H M, Singh S P. *Tetrahedron*, **2008**,**64**(4):741~748
- [17] Xu Z C, Kim S, Lee, K H, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2007**,**48**

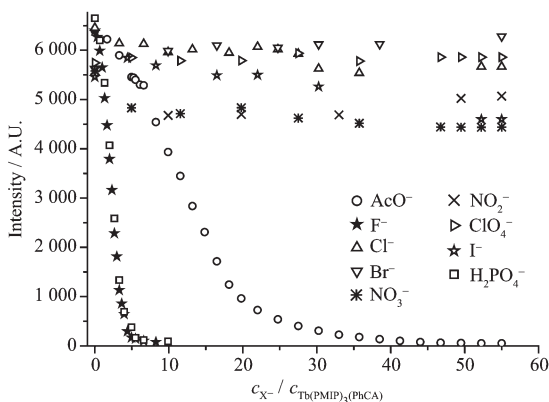


图 7 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (9:1, V/V) 混合溶液中, AcO^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 ClO_4^- 、 I^- 和 H_2PO_4^- 对配合物 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的荧光滴定情况

Fig.7 Fluorescence titrations of $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{PhCA})$ ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (9:1, V/V) upon addition of AcO^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , I^- and H_2PO_4^-

- (22):3797~3800
- [18] Li Y, Cao L F, Tian H. *J. Org. Chem.*, **2006**, **71**(21):8279~8282
- [19] Ghosh T, Maiya B G, Samanta A. *Dalton Trans.*, **2006**, (6): 795~801
- [20] Olivier C, Grote Z, Solari E, et al. *Chem. Commun.*, **2007**, (39):4000~4002
- [21] Gunnlaugsson T, Leonard J P. *Chem. Commun.*, **2005**, (25): 3114~3131
- [22] Parker D, Yu J H. *Chem. Commun.*, **2005**, (25):3141~3143
- [23] Montalti M, Prodi L, Zaccaroni N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(50):12694~12695
- [24] Charbonnière L J, Ziessel R, Montalti M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(26):7779~7788
- [25] Zhang D Q, Shi M, Liu Z Q, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, (11):2277~2284
- [26] SHI Mei(石 梅), LI Xiang-Hong(李襄宏), LI Fu-You(李富友), et al. *Chin. Chem. Lett. (Zhongguo Huaxue Kuaibao)*, **2006**, **17**(1):69~72
- [27] LI Xiang-Hong(李襄宏). *Thesis for the Doctorate of Fudan University*(复旦大学博士论文). **2006**.
- [28] Xin H, Li F Y, Shi M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(24):7166~7167
- [29] Huth B G, Farmer G I, Kagan M R. *J. Appl. Phys.*, **1969**, **40**(13):5145~5147
- [30] Xiao M, Selvin P R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(29):7067~7073
- [31] Shi M, Li F Y, Yi T, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**(24):8929~8936
- [32] Shen L, Shi M, Li F Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(16): 6188~6197
- [33] Tanaka M, Yamaguchi G, Shiokawa J, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, **43**(2):549~550
- [34] Hayes A V, Drickamer H G. *J. Chem. Phys.*, **1982**, **76**(1):114~125
- [35] Steemers F J, Verboom W, Reinhoudt D N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**(37):9408~9414
- [36] Latva M, Takalo H, Mikkala V M, et al. *J. Lumin.*, **1997**, **75**(2):149~169
- [37] Klink S I, Grave L, Reinhoudt D N, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**(23):5457~5468
- [38] Burgess J, Kijowski J. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Academic Press, **1981**.