

文章编号: 1000-7032(2011)03-0211-05

Ru(II) 配合物光学氧传感材料的合成及其传感性质

李 斌¹, 左青卉^{1, 2}

(1. 中国科学院 激发态物理重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 合成了一种 Ru(II) 配合物功能化的有机-无机杂化材料 Ru-pyttz-MCM-41, 利用红外光谱和小角 X 射线衍射对该杂化材料进行了表征。不同氧气浓度下的发射光谱分析表明, 该样品的发光能够有效地被氧分子猝灭, 可以作为光学氧传感材料探测氧气浓度。氧气传感性能研究表明, 该样品具有良好的灵敏度和较短的响应时间, 对环境和生物化学领域氧气浓度的测定具有重要的意义。

关 键 词: Ru(II) 配合物; 介孔分子筛; 光学氧传感器

中图分类号: O482. 31; O614. 82

PACS: 81. 20. Ka

PACC: 8120S

文献标识码: A

DOI: 10. 3788/fgxb20113203. 0211

1 引 言

氧气浓度探测技术在化学分析、医学临床分析和环境监测等领域有着十分重要的应用。目前, 国际上最通用的氧探测技术是 Clark 电极法, 这种方法的工作原理是氧气在极化电极上的电解还原作用, 由于能够准确和简单地探测出氧气浓度, 因此已被广泛地应用在氧浓度的探测中; 但是, 这种方法仍存在许多缺点, 如复杂的探测设备、较高的测试成本、相对长的响应时间、探测电极容易被污染和容易受到电场干扰等。近几年来, 光学氧传感器已经成为科学家们的研究焦点, 它的工作原理是氧分子对发光分子发光的猝灭作用。这种方法不仅克服了 Clark 电极法的上述缺点, 还具有灵敏度较高、使用方便和能够实现纳米尺寸的微型氧传感器等优点。光学氧传感器是由氧敏感的有机分子组装在具有氧分子透过性的基质中实现的。有机分子的选择通常是具有高的发光量子产率和长的寿命, 因此, 过渡金属 Ruthenium(II) 配合物成为一类被广泛应用的氧传感探针分子。Ru(II) 配合物能够有效地被氧气分子猝灭和吸收, 发射光谱都在可见光区域, 具有大的 Stokes 化学位移和较高的光稳定性^[1-3]。现在已有许多 Ru(II) 配合物的光学氧传感器被广

泛研究^[2-6]。

有机-无机材料的杂化可以实现两种或多种材料的功能互补和优化, 同时兼具有机材料和无机材料的特点^[7]。无机介孔分子筛 MCM-41 具有大的比表面积和窄的孔道尺寸分布, 被认为是光学氧传感器基质材料的最佳选择。较大的表面积和窄的孔道机构有利于氧分子在基质中的扩散, 保证了氧分子与有机分子的有效碰撞, 从而使光学氧传感器的灵敏度得到有效的提高并缩短响应时间^[8]。

本文以偶氮类配体 5-[2-吡啶]-四唑作为起始原料, 制备了含可水解烷氧基的有机硅酸酯前驱体 pyttz-Si, 通过与正硅酸乙酯的水解和共缩聚反应将其共价嫁接到介孔分子筛 MCM-41 上, 最终将 Ru(II) 配合物嫁接至 pyttz-MCM-41 中间体, 制得有机无机杂化材料 Ru-pyttz-MCM-41。实验结果表明, Ru-pyttz-MCM-41 的发光能够有效地被氧分子猝灭, 响应速度快, 光稳定性好, 是一种有应用潜力的氧浓度传感材料。

2 实 验

2.1 主要试剂与实验仪器

反应试剂: 4, 4'-二甲基-2, 2'-联吡啶(bpy) 和丙基三乙氧基硅基异氰酸酯(ICPTEs) 购自

收稿日期: 2011-01-04; 修订日期: 2011-02-11

基金项目: 中国科学院“百人计划”; 国家自然科学基金(50872130); 吉林省科技发展计划项目(20100533) 资助

作者简介: 李斌(1964 -), 男, 吉林长春人, 主要从事无机、有机发光材料的研究。

E-mail: lib020@yahoo. cn, Tel: (0431) 86176935

Aldrich 公司; 正硅酸乙酯 (TEOS)、氢氧化钠 (NaH) 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 购自北京化学试剂厂; 无水乙醇、吡啶和浓盐酸购自天津化学试剂厂; 5-[2-吡啶]-四唑^[9] 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ^[10] 按文献方法制得。所有试剂均为分析纯, 直接用于化学反应, 未经进一步提纯处理。

实验仪器: 测量样品的红外吸收光谱采用傅立叶红外变换 (FTIR) 光谱仪 (Model Bruker Vertex 70 FTIR) 测量。小角 X 射线衍射采用 Rigaku-

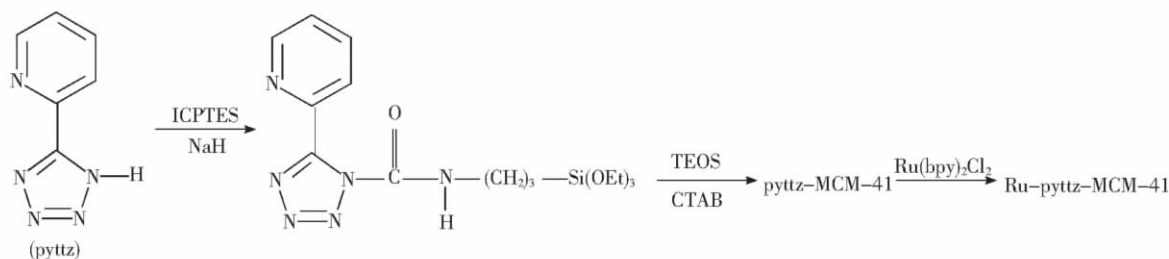


图 1 Ru-pyttz-MCM-41 的合成步骤

Fig. 1 Synthesis procedure of Ru-pyttz-MCM-41

2.2.1 前驱体 pyttz-Si 合成

将 0.21 g (2 mmol) 5-[2-吡啶]-四唑溶于 10 mL 吡啶中, 充分溶解后加入 0.16 g (4 mmol) 氢氧化钠, 搅拌至无气泡产生。氮气保护下向溶液中逐滴加入溶解在 10 mL 吡啶中的丙基三乙氧基硅基异氰酸酯, 加热至 80 °C, 反应 12 h。减压蒸除吡啶后, 得到白色粘稠状固体, 加入冷的干燥的正己烷, 搅拌后过滤, 得到白色固体, 标记为 pyttz-Si。

2.2.2 中间体 pyttz-MCM-41 合成

Pyttz-MCM-41 的合成步骤与文献 [11] 方法接近。9 mL 浓氨水和 19.5 mL 去离子水混合, 加热至 35 °C, 加入 0.835 g 十六烷基三甲基溴化铵。搅拌至澄清后, 分 3 次加入 3.75 mL 正硅酸乙酯和 0.12 g (0.336 mmol) pyttz-Si。各组分的配比为 $n(\text{pyttz-Si}) : n(\text{TEOS}) : n(\text{CTAB}) : n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.02 : 1.0 : 0.139 : 3.76 : 66.57$ 。室温下搅拌 10 h 后, 转移到以聚四氟乙烯为衬套的不锈钢反应釜中, 在 100 °C 条件下晶化 48 h。冷却至室温后, 过滤, 用去离子水洗涤多次, 60 °C 真空干燥 12 h。在无水乙醇的盐酸溶液 (1 mol/L) 中回流 7 h 除掉表面活性剂, 滤出的固体产物用乙醇冲洗掉残余的 HCl。在 60 °C 下真空干燥 12 h 后得白色粉末, 标记为 pyttz-MCM-41。

2.2.3 Ru-pyttz-MCM-41 合成

将 1 g pyttz-MCM-41 分散在 100 mL 无水乙

Dmax 2500 型粉末衍射仪测定, 测试电压为 40 kV, 电流为 20 mA, 扫描步宽为 0.02° (2θ), 采用 Cu 靶 Kα₁ 辐射线 (λ = 0.154 05 nm) 作为辐射源。发射光谱和氧猝灭曲线采用 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪, 激发光源为 Xe 灯。通过气体流量计控制氧气和氮气流速的方法获得含有不同浓度氧气的混合气体。

2.2 实验过程

Ru-pyttz-MCM-41 的合成步骤如图 1 所示。

醇中, 氮气保护下加入适量的 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 。Ru (II) 配合物的掺杂质量浓度为 30 mg/g。回流 24 h 后, 过滤, 用无水乙醇洗涤, 80 °C 下真空干燥 12 h 后得粉红色粉末, 标记为 Ru-pyttz-MCM-41。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

图 2 中 (a) ~ (c) 分别给出了 pyttz、pyttz-Si 和 Ru-pyttz-MCM-41 的红外吸收光谱。如图 2 (a) 所示, 位于 3 091 cm^{-1} 的吸收峰归属为 pyttz 分子 C—H 键伸缩振动; 1 614, 1 637, 1 656 cm^{-1} 吸收峰来自于 pyttz 分子中 C=N 键伸缩振动; 798, 750, 708 cm^{-1} 吸收峰属于吡啶基团 2 取代 C—H 键

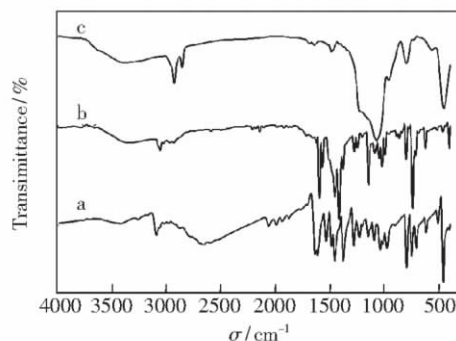


图 2 样品 pyttz (a), pyttz-Si (b) and Ru-pyttz-MCM-41 (c) 的红外光谱图。

Fig. 2 IR spectra of pyttz (a), pyttz-Si (b) and Ru-pyttz-MCM-41 (c).

弯曲振动。图 2(b) 中的 1 634 , 1 598 , 1 569 cm^{-1} 吸收峰来自于有机硅酸酯 pyttz-Si 的特征(NH-CO-NH) 基团。在图 2(c) 中, 位于 1 085 cm^{-1} (ν_{as} , Si-O) , 802 cm^{-1} (ν_{s} , Si-O) 和 450 cm^{-1} (δ , Si-O-Si) 吸收峰的出现表明了 Si-O-Si 网络结构的形成。

3.2 小角 X 射线衍射分析

图 3 给出了未掺杂的 MCM-41 样品和 Ru-pyttz-MCM-41 样品的小角 X 射线衍射图。从图中可以看出, 它们都有 3 个明显的布拉格衍射峰, 分别是位于较低 2θ 角 ($1^\circ \sim 2.4^\circ$) 的强的 (100) 衍射峰和位于较高 2θ 角的较弱 (110) 和 (200) 衍射峰。这些典型的介孔 MCM-41 衍射峰的存在, 表明了 Ru-pyttz-MCM-41 已经具备长程有序的 MCM-41 介孔结构。

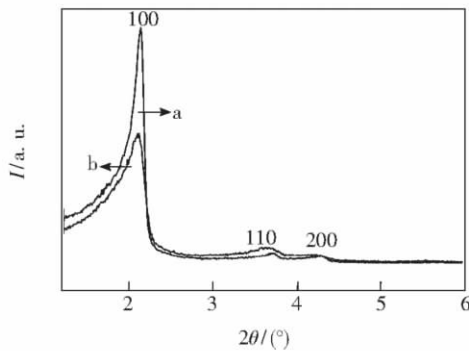


图 3 未掺杂 MCM-41(a) 和 Ru-pyttz-MCM-41(b) 的小角 X 射线衍射图

Fig. 3 SAXRD diffraction patterns of pure MCM-41 (a) and Ru-pyttz-MCM-41 (b)

3.3 氧传感性能研究

光学氧传感材料是基于发光分子的发光强度或激发态寿命被氧分子猝灭的原理上建立的。因此, 为了研究 Ru-pyttz-MCM-41 氧传感性能, 我们测试了该样品在不同氧气浓度下的发射强度变化情况。如图 4 所示, Ru-pyttz-MCM-41 样品的发射光谱是 560 ~ 640 nm 的宽带发射, 最大发射强度位于 599 nm。同时, 我们还发现, 最大发射强度随着氧气浓度的逐渐增加产生了较大的下降, 这表明样品对氧气具有明显的猝灭作用, 通过计算得到灵敏度 (I_0/I) 约为 3.29。

一般地, 氧分子在均匀介质中对发光分子的猝灭行为可以用 Stern-Volmer 方程描述^[12]:

$$I_0/I = 1 + K_{\text{sv}} [\text{O}_2], \quad (1)$$

其中 I 是有氧气存在时发光分子的发光强度 I_0

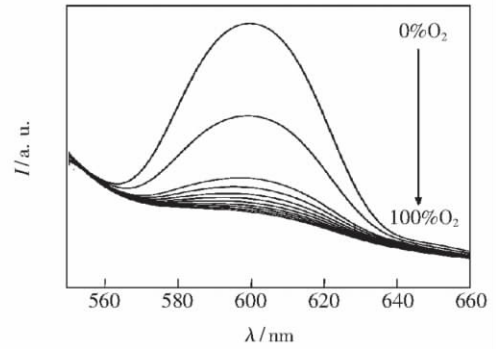


图 4 样品 Ru-pyttz-MCM-41 在不同氧气浓度下的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of Ru-pyttz-MCM-41 at different oxygen concentrations

是没有氧气存在时的发光强度, K_{sv} 是 Stern-Volmer 猝灭常数, $[\text{O}_2]$ 是标准大气压下氧气浓度。通常情况下, 发光分子在固体载体中的分布是微区异相的, 这样就使得在不同格位上的发光分子被氧气猝灭的难易程度不同, 表现为猝灭响应的无规律性以及 Stern-Volmer 曲线的非线性化。研究表明, 公式 (1) 在这种情况下不再适用于描述氧分子对发光分子的猝灭行为, 而双格位模型^[13-14] 能够更好的对实验数据进行拟合, 公式如下:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1}{\frac{f_{01}}{1 + K_{\text{sv}1} [\text{O}_2]} + \frac{f_{02}}{1 + K_{\text{sv}2} [\text{O}_2]}}, \quad (2)$$

其中 f_{0i} 表示两个不同格位对于未猝灭时样品发光强度的贡献分数, K_{sv} 是两个不同格位所对应的 Stern-Volmer 猝灭常数。Stern-Volmer 曲线的线性

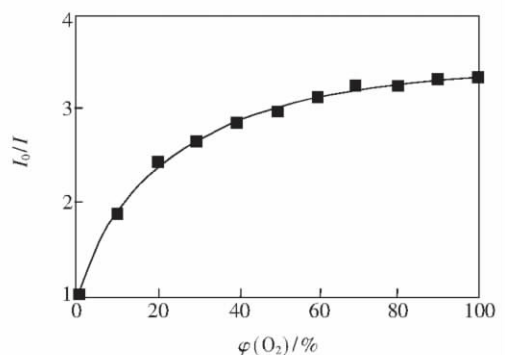


图 5 样品 Ru-pyttz-MCM-41 的发光强度 Stern-Volmer 关系图。实线代表用双格位模型对实验数据拟合所得的结果。

Fig. 5 Stern-Volmer curve of Ru-pyttz-MCM-41 at different oxygen concentration. Solid line is the fitting curve of two-site model.

表 1 样品 Ru-pyttz-MCM-41 的响应时间、还原时间、灵敏度及 Stern-Volmer 拟合结果

Table 1 Values of response time $t_{N_2 \rightarrow O_2}$, $t_{O_2 \rightarrow N_2}$, sensitivity (I_0/I_{100}) and intensity-based Stern-Volmer oxygen-quenching fitting parameters for Ru-pyttz-MCM-41

灵敏度	$K_{sv1}([O_2]^{-1})$	$K_{sv2}([O_2]^{-1})$	f_{01}	$t_{N_2 \rightarrow O_2}/s$	$t_{O_2 \rightarrow N_2}/s$	R^2
3.29	$0.000\ 47 \pm 0.000\ 4$	$0.163\ 05 \pm 0.011\ 8$	$0.244\ 96 \pm 0.012\ 5$	5	10	0.998

关系对氧气传感器件来说很重要,因为良好的线性关系可以在使用过程中使校准过程大幅简化,省去了复杂的多点校准。图 5 给出了样品 Ru-pyttz-MCM-41 的 Stern-Volmer 关系曲线。从图中可以看出,样品的氧气猝灭曲线在不同程度地偏移了式(1)所表示的线性猝灭形式,并不是严格的线性关系。因此,我们采用式(2)对实验数据进行了

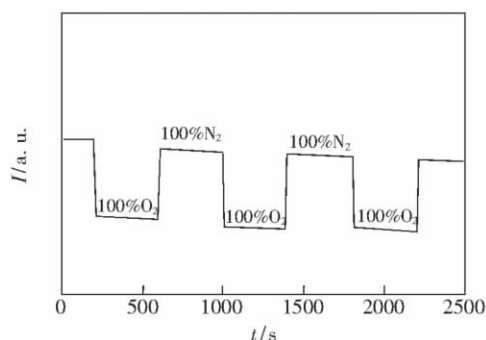


图 6 Ru-pyttz-MCM-41 在周期性变换氧气和氮气条件下,所测的样品在 599 nm 发光强度与时间变化曲线。

Fig. 6 Response time, relatively intensity change of Ru-pyttz-MCM-41 at 599 nm on periodically cycling from 100% nitrogen to 100% oxygen.

拟合,所得的拟合参数如表 1 所示。

图 6 给出了样品 Ru-pyttz-MCM-41 在周期性变换纯氮气和纯氧气条件下所测得的动态响应曲线。从图中可以算出 95% 响应时间 ($t_{N_2 \rightarrow O_2}$) 和 95% 还原时间 ($t_{O_2 \rightarrow N_2}$)。 $t_{N_2 \rightarrow O_2}$ 和 $t_{O_2 \rightarrow N_2}$ 的定义分别为样品从纯氮气变化为纯氧气时到达纯氧气条件下发射强度的 95% 时所需要的时间和从纯氧气变化为纯氮气时上升到最高值 95% 时所需要的时间。样品 Ru-pyttz-MCM-41 具有完全可逆的响应时间和还原时间,分别为 5 s 和 10 s。

4 结 论

采用后嫁接方法合成了有机-无机杂化材料 Ru-pyttz-MCM-41,利用红外光谱和小角 X 射线衍射分析手段对其组成和结构进行了表征,研究了 Ru-pyttz-MCM-41 的氧传感性能。实验结果表明, MCM-41 基质的介孔特性使所得氧气传感材料 Ru-pyttz-MCM-41 具有良好的氧传感特性,灵敏度为 3.29,响应时间和还原时间分别为 5 s 和 10 s。所制备的样品在环境、制药和生物化学等领域的氧气浓度探测中有着潜在的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] Xu W, McDonough III R C, Langsdorf B, et al. Oxygen sensors based on luminescence quenching: Interactions of metal complexes with the polymer supports [J]. *Anal. Chem.*, 1994, **66**(23): 4133-4141.
- [2] Mills A, Thomas M. Fluorescence-based thin plastic film ion-pair sensors for oxygen [J]. *Analyst.*, 1997, **122**(1): 63-68.
- [3] Tyson D S, Bialecki J, Castellano F N. Ruthenium (II) complex with notably long excited lifetime [J]. *Chem. Commun.*, 2000(23): 2355-2356.
- [4] Krihak M K, Shahriari M R. Highly sensitive, all solid state fibre optical oxygen sensors based on the sol-gel coating technique [J]. *Electron. Lett.*, 1996, **32**(3): 240-242.
- [5] Velasco-Garcia N, Valencia-González M J, Díaz-García M E. Fluorescence organofilms for oxygen sensing in organic solvents using a fiber optic system [J]. *Analyst.*, 1997, **122**(11): 1405-1410.
- [6] Chuang H, Arnold M A. Linear calibration function for optical oxygen sensors based on quenching of ruthenium fluorescence [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1998, **368**(1): 83-89.
- [7] Zhang H R, Li B, Lei B F, et al. Preparation and oxygen sensing properties of a sol-gel derived thin film based on a covalently grafted ruthenium(II) complex [J]. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2007, **123**(4): 508-515.

- [8] Lei B F , Li B , Zhang H R , *et al.* Mesoporous silica chemically doped with Ru(II) as a superior optical oxygen sensor [J]. *Adv. Funct. Mater.* , 2006 , **16**(14) : 1883-1891.
- [9] Demko Z P , Sharpless K B , Preparation of 5-substituted 1H-tetrazoles from nitriles in water [J]. *J. Org. Chem.* , 2001 , **66**(24) : 7945-7950.
- [10] Sprintschnik G , Sprintschnik H W , Kirsch P P , *et al.* Photochemical reactions in organized monolayer assemblies 6. preparation and photochemical reactivity of surfactant Ruthenium(II) complexes in monolayer assemblies and at water-solid interfaces [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 1977 , **99**(15) : 4947-4954.
- [11] Sun L , Zhang H , Peng C , *et al.* Covalent linking of near-infrared luminescent ternary lanthanide (Er^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+}) complexes on functionalized mesoporous MCM-41 and SBA-15 [J]. *J. Phys. Chem. B* , 2006 , **110**(14) : 7249-7258.
- [12] Malins C , Fanni S , Glever H G , *et al.* The preparation of a sol-gel glass oxygen sensor incorporating a covalently bound fluorescent dye [J]. *Anal. Commun.* , 1999 , **36**(1) : 3-4.
- [13] Tang Y , Tehan E C , Tao Z Y , *et al.* Sol-gel-derived sensor materials that yield linear calibration plots , high sensitivity , and long-term stability [J]. *Anal. Chem.* , 2003 , **75**(10) : 2407-2413.
- [14] Murtagh M T , Shahriari M R. A study of the effects of organic modification and processing technique on the luminescence quenching behavior of sol-gel oxygen sensors based on a Ru(II) complex [J]. *Chem. Mater.* , 1998 , **10**(12) : 3862-3869.

Preparation and Oxygen-sensing Properties of Ruthenium(II) Complex as Optical Oxygen-sensing Material

LI Bin¹ , ZUO Qing-hui^{1 2}

- (1. Key Laboratory of Excited State Processes , Changchun Institute of Optics , Fine Mechanics and Physics , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130033 , China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

Abstract: An oxygen-sensing optical material based on Ruthenium(II) complex grafted to the mesoporous MCM-41 (Ru-pyrtz-MCM-41) was synthesized and characterized by infrared absorption spectra (IR) and small-angle X-ray diffraction (SAXRD). The study of luminescence intensity quenching behavior upon various oxygen concentrations indicate that the fluorescence intensity of Ru-pyrtz-MCM-41 obviously decrease with the increased oxygen concentrations. The oxygen sensing properties were investigated: good sensitivity and a short response time of 5 s were obtained for Ru-pyrtz-MCM-41, making it promising in detecting oxygen concentration in the field of environmental monitoring and biochemistry.

Key words: Ru(II) complex; mesoporous molecular sieves; optical oxygen-sensing

CLC number: O482.31; O614.82

PACS: 81.20.Ke

PACC: 8120S

Document code: A

DOI: 10.3788/fjxb20113203.0211