

共价嫁接 Ru(II) 配合物杂化材料的制备及 氧气传感性能研究

张浩然¹, 白焱³, 李斌², 雷炳富², 傅春艳¹

- (1. 东北师范大学化学学院, 长春 130024;
2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态重点实验室, 长春 130033;
3. 松辽流域水环境监测中心, 长春 130021)

摘要 利用十六烷基三甲基溴化铵制备了一种具有 MSU 型蠕虫状孔道结构, 同时共价嫁接了 Ru(II) 配合物的介孔杂化功能材料, 并研究了其氧气传感性能. 双功能有机改性硅酸酯 Bpy-Si 不仅是配合物 Ru(bpy)₂Cl₂·2H₂O 的一个配体, 而且通过与正硅酸乙酯的水解和共聚反应, 把 Ru(bpy)₂(bpy-Si)Cl₂ 配合物通过 Si—C 共价键嫁接到二氧化硅的骨架上. 研究表明, Ru(II) 分子在杂化材料中的发光受氧气猝灭明显, 而且具有较快的响应时间, 所得材料具有作为性能优良的氧气传感材料研究的潜质. 由于介孔材料的独特孔道结构有利于氧气在载体中的扩散, 介孔样品表现出比无定形样品更高的灵敏度.

关键词 钌配合物; 共价嫁接; 氧气传感器; 介孔分子筛

中图分类号 O614; O621

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)01-0016-05

有机-无机杂化材料通常是两种或多种组分的复合, 无机物与有机物可实现分子水平、纳米尺寸复合或形成互穿网络, 同时具有有机材料和无机材料的优点, 已成为材料科学和信息科学等领域中的研究热点^[1,2]. 通过有机硅烷的水解和缩聚过程制备的硅基溶胶-凝胶杂化材料具有光学透明性以及良好的物理、化学稳定性, 并可根据不同的性能要求制备成不同形状(如薄膜、纤维、粉末等). 近年来, 利用表面活性剂在溶胶-凝胶过程中的结构导向作用制备了不同孔径和形貌的纳米材料, 并广泛用于催化、传感以及发光等领域的研究^[3,4].

过渡金属钌 Ru(II) 的有机配合物是一类性能优良的发光分子, 它具有发光效率高、激发态寿命长、稳定性高以及对化学环境依赖性强等特点^[5,6]. 近年来, 钌的有机配合物发光分子作为掺杂剂已被广泛用于气体传感器、白光 LED、有机-无机杂化材料等方面的研究^[7-12].

光学传感材料具有灵敏度高和选择性好等优点, 用过渡金属钌 Ru(II) 等配合物制成的氧气传感器可用于工业生产、环境监测以及医药化工等领域, 具有非常广泛的应用前景^[3,7,11~14]. 目前研制的光学氧气传感材料主要通过物理吸附或包埋的方法把发光分子掺杂到不同的载体中. 这种方法制备的传感材料由于发光分子与基质之间缺少强的化学键, 从而使得发光分子在液相中容易脱附以及灵敏度随时间发生漂移^[15]. 最近的研究结果表明, 通过把发光分子组装到介孔材料中可以大大提高传感材料的性能, 因为介孔材料的孔道结构有利于氧分子在其孔道内有效地扩散^[16]. 对于氧气传感材料而言, 氧气的有效扩散可以极大地提高氧气传感性能^[3], 有望获得传感性能优越的氧气传感材料.

本文以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂制备了一种形貌类似于 MSU 的蠕虫状孔道结构的多孔杂化氧气传感材料 DWM(disordered wormhole mesostructured)^[17], 其中 Ru(II) 配合物通过与正硅酸乙酯的水解和缩聚反应共价嫁接到多孔材料的骨架上. 实验结果表明, 所制备的功能杂化材料受氧气的猝灭效应非常明显, 而且基于共价嫁接方法制备的杂化材料具有良好的水热稳定性^[3], 为将 Ru(II) 配合物用于溶液中氧含量的监测提供了实验依据.

收稿日期: 2006-04-27.

基金项目: 中国科学院百人计划(2003)和国家自然科学基金(批准号: 20571071)资助.

联系人简介: 李斌(1964年出生), 男, 研究员, 从事有机、无机发光材料研究. E-mail: lib020@ciomp.ac.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶和三乙氧基丙氨基硅烷购于 Aldrich 公司; 正硅酸乙酯和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 购于北京化学试剂厂; $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 及 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 按文献[18]方法制得.

粉末样品的 XRD 采用日本理学公司 D/max-rA 型 X 射线粉末衍射仪测定. 扫描电镜 (SEM) 采用 JEM-2000FX 电子扫描显微镜测量. 发射光谱以及氧猝灭测试采用 Hitachi F-4500 光谱仪测量. 含不同浓度氧气的混合气体通过气体流量计控制 N_2 气和 O_2 气流速的方法获得.

1.2 实验过程

按文献[18]方法制备了 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶. 称取适量 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶置于圆底烧瓶中, 倒入略微过量的精制亚硫酸氯中, 回流 3 h, 得黄色透明溶液, 减压除去过量的亚硫酸氯, 将残留物溶于 30 mL 精制的无水乙醚中. 将 APS 溶于 15 mL 无水乙醚并在 N_2 气氛下逐滴加入到上述溶液中, 搅拌 4 h 后过滤除去不溶物, 旋转蒸发除去溶剂后得到浅黄色粉末^[19], 标记为 Bpy-Si^[19,20].

将 Bpy-Si 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (摩尔比为 1.02:1) 放入到 50 mL 圆底烧瓶中, 用无水乙醇作溶剂, 在 N_2 气保护下回流 8 h 后形成红色澄清溶液, 旋转蒸发得到深红色固体, 用乙醚反复洗涤, 干燥后得到目标产物 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy-Si})\text{Cl}_2$ ^[20].

取适量的 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy-Si})\text{Cl}_2$ 溶于 5 mL 乙醇中, 搅拌下缓慢加入 5 mL 正硅酸乙酯和 5 mL HCl 水溶液 (pH=2), $\text{Ru}(\text{II})$ 配合物在溶液中的最终浓度为 2×10^{-5} mol/L. 将混合液在 50 °C 下搅拌 90 min, 加入十六烷基三甲基溴化铵后回流 3 h, 将混合液移入塑料盒中, 封盖并在盖上刺孔, 置于烘箱中于 40 °C 恒温 14 d, 最终得到红色、透明、无裂痕的块状体. 研磨后用盐酸的乙醇溶液 (1 mol/L) 回流 24 h 除去表面活性剂, 过滤并在 100 °C 下真空干燥后得到共价嫁接介孔 $\text{Ru}(\text{II})/\text{DWM}$ 样品.

为了系统地研究介孔结构对氧气传感性能的影响, 在不加入表面活性剂情况下制备了共价嫁接 $\text{Ru}(\text{II})$ 无定形样品, 其它条件方法同上.

2 结果与讨论

2.1 小角 X 射线粉末衍射分析

由图 1 可以看出, 去除模板剂前后样品的 X 射线衍射峰形状和位置基本保持不变. 所得介孔材料最强衍射峰位于约 1.8° 附近, 孔径大约为 5.62 nm. 与 MCM-41 介孔材料的 XRD 进行比较, 发现缺少 110 和 200 两个峰, 说明得到的介孔材料具有不规则的孔道结构. 所得的 XRD 结果与文献报道的 MSU 系列介孔材料相似^[17].

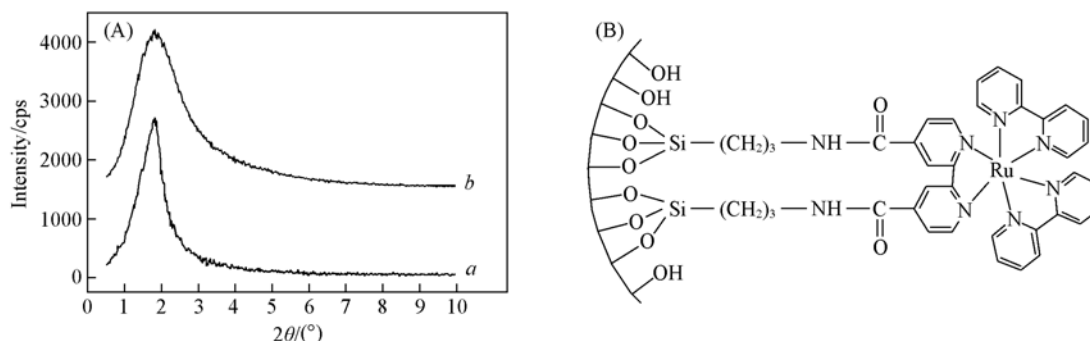


Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized $\text{Ru}(\text{II})/\text{DWM}$ (a) and after extraction of the CTAB surfactant(b) (A) and the predicted structure of the hybrid materials(B)

2.2 扫描电子显微镜

图 2 是 $\text{Ru}(\text{II})/\text{DWM}$ 介孔材料的扫描电镜照片. 其结果进一步证明所得材料具有类似于 MSU 介孔材料的蠕虫状孔道结构 DWM (Disordered wormhole mesostructured). 本文中报道的介孔材料的特殊形

貌可归因于乙醇的加入, 因为乙醇在特定条件下对液晶相的形成具有破坏作用^[21], 它的加入破坏了溶液中 H₁ 型液晶相的形成, 从而得到不规则的形貌.

2.3 杂化材料的发光以及氧气传感性能

检测了共价嫁接 Ru(II)/DWM 样品的吸收和发射光谱. 结果表明, 共价嫁接 Ru(II)/DWM 样品的发射光谱表现为一个位于红色区的宽带 (570 ~ 720 nm), 最强发射位于 624 nm 处. 样品的吸收光谱至少包括了 2 个吸收峰, 380 nm 附近的吸收位于紫外区, 来源于以配体为中心的 $d_{\pi} \rightarrow \pi_2^*$ 跃迁, 480 nm 附近的吸收峰来源于典型的金属离子到配体的 $d_{\pi} \rightarrow \pi_1^*$ 电荷转移跃迁 (¹MLCT), 导致了 Ru(II) 配合物的发光.

钌配合物的 MLCT 发光强度与激发态寿命对氧气具有很强的浓度依赖性, 从而被广泛用于发光猝灭氧气传感器. 图 3 是共价嫁接 Ru(II)/DWM 介孔样品和共价嫁接 Ru(II) 溶胶-凝胶样品在改变气体环境时的传感响应曲线, 由图 3 可以看出, 样品的响应信号重复性好, 响应时间较短. 另外在去除表面活性剂之前对样品的氧气传感性能进行了表征, 结果发现, 未除表面活性剂的样品对氧气的猝灭作用不很明显, 灵敏度约为 1.2 (I_{N_2}/I_{O_2}) 左右, 而去除了表面活性剂的样品, 其灵敏度达到了 8.0, 因此可以得知配合物主要是嫁接到了分子筛的内壁上.

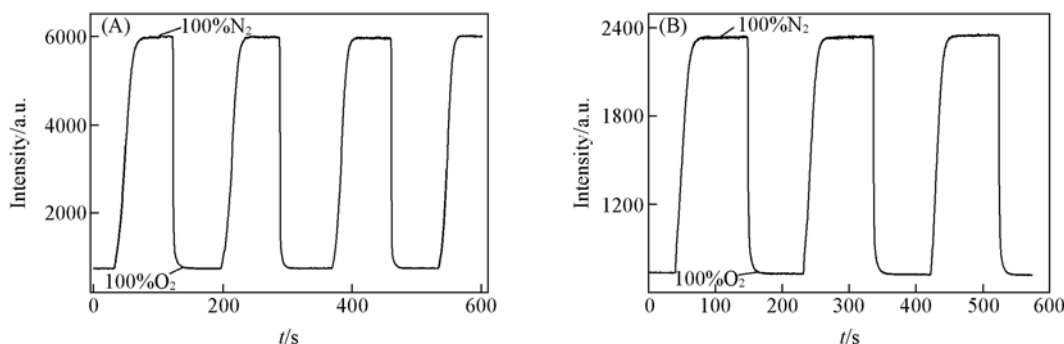


Fig. 3 Response time and relative intensity change of covalently grafted Ru(II)/DWM(A) and amorphous xerogel (B) to alternate environment with 100% nitrogen and 100% oxygen

在均相介质中, 氧气对 Ru(II) 配合物发光猝灭的过程可用 Stern-Volmer 方程描述^[5,22]:

$$I_0/I = 1 + K_{SV} [O_2] \quad (1)$$

式中, $[O_2]$ 为氧气浓度, I_0 和 I 分别表示无氧和不同氧气浓度下的发光强度, K_{SV} 为 Stern-Volmer 猝灭常数. Ru(II) 配合物掺杂有机-无机杂化材料经常会由于基质的微观相分离而使发光分子处于一种非均相的微环境中. 在这种情况下, 公式(1)不再适用于描述氧气对它的猝灭行为, 研究结果表明^[15,22], 双格位模型(Two-site model)能很好地对实验数据进行拟合, 公式表示如下:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1}{\frac{f_{01}}{1 + K_{SV1} [O_2]} + \frac{f_{02}}{1 + K_{SV2} [O_2]}} \quad (2)$$

式中, f_{0i} 表示每一格位对未猝灭荧光强度的贡献分数, K_{SVi} 为不同格位所对应的 Stern-Volmer 猝灭常数. 图 4 给出了共价键嫁接 Ru(II)/DWM 介孔分子筛以及无定形凝胶的 Stern-Volmer 曲线图. 从图 4 可以看出, 共价键嫁接 Ru(II) 无定形干凝胶的 Stern-Volmer 曲线具有良好的线性关系, 这主要归因于共价键嫁接的结果, 通过共价键嫁接的发光分子均匀地分散于基质中, 同时有效地避免了团聚和渗析等现象的发生^[19], 共价键嫁接的 Ru/DWM 介孔样品比不加入模板剂的样品具有更高的灵敏度, 这是因为 DWM 分子筛有敞开的孔道, 其蠕虫状的三维孔道结构有利于气体在载体中有效扩散, 共价键嫁接 Ru/

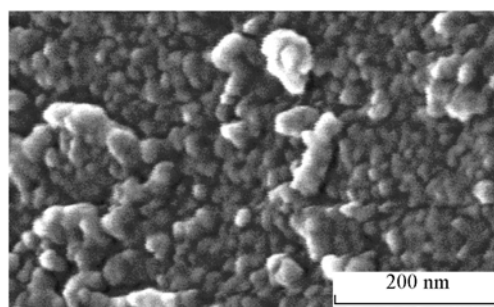


Fig. 2 SEM micrograph of surfactant-extracted Ru(II)/DWM materials

DWM 样品在去除模板剂后使得 Ru(II) 分子片段暴露于孔道的内表面上, 为发光分子与气体分子的充分接触创造了条件, 有利于获得较好的传感性能. 共价嫁接 Ru/DWM 样品的氧气猝灭线性关系较差, 这主要是因为 DWM 是一种不规则的蠕虫状孔道结构, 这种介孔分子筛微环境的非均相性造成了 Ru(II) 在其中的氧气猝灭行为表现为非线性. 此外, 使用公式(2)对图 4 所示的实验数据进行了拟合计算, 所得参数列于表 1 中.

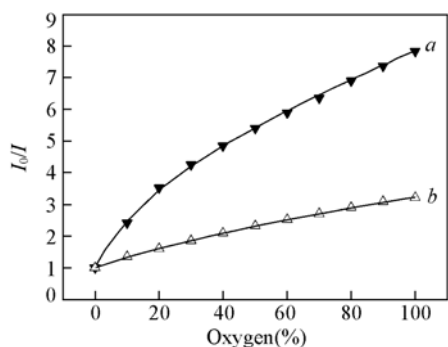


Fig. 4 Stern-Volmer curves for Ru(II)/DWM mesoporous bulk xerogel (a. sample 1) and covalently grafted amorphous bulk xerogel (b. sample 2)

The solid lines present the best fitting.

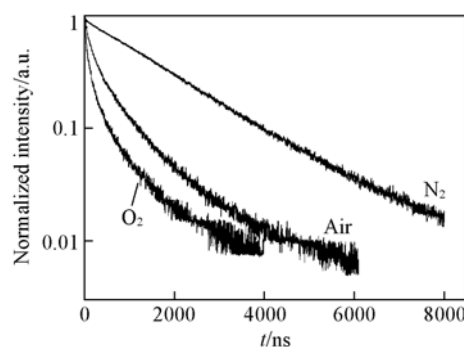


Fig. 5 Typical lifetime decay curves of covalently grafted Ru/DWM mesoporous molecular sieves measured under different atmosphere conditions

图 5 给出了 Ru(II)/DWM 分别在 N₂ 气、空气和 O₂ 气环境中测得的寿命衰减曲线图. 由图 5 可以看出, 随着 O₂ 气浓度的增加, Ru(II) 的发光衰减由单指数向双指数转变. 说明了 Ru(II) 处于一个非均相的微环境中^[15], 该结果与上述分析一致.

Table 1 Intensity-based Stern-Volmer oxygen quenching fitting parameters for Ru(II)-doped hybrid materials^a

Sample	I_0/I_{100}	Stern-Volmer		Demas ^b			
		$K_{SV}/([O_2]^{-1})$	r^2	$K_{SV1}/([O_2]^{-1})$	$K_{SV2}/([O_2]^{-1})$	f_{01}^c	r^2
1	8.0			0.0072 ± 0.0003	0.2235 ± 0.0067	0.15 ± 0.01	0.9989
2	3.2	0.0347 ± 0.0003	0.9975	0.0035 ± 0.0008	0.0440 ± 0.0018	0.22 ± 0.06	0.9997

a. When an entry is not listed, the given model is the best given; sample aged for 2 months; b. terms are from eq(2); c. $f_{01} + f_{02} = 1$.

3 结 论

利用 CTAB 表面活性剂在溶胶-凝胶过程中所起的结构导向作用制备了一种具有蠕虫状孔道结构的类似于 MSU 介孔分子筛的杂化材料 Ru(II)/DWM. 实验结果表明, 该杂化材料具有良好的氧气传感性能, 其 Stern-Volmer 曲线通过双格位模型能够得到较好的拟合. 将发光分子以共价嫁接形式接入到无机网络中, 克服了发光分子的团聚或渗析的产生从而提高了它的稳定性, 结合无机物载体自身优良的水热稳定性, 该体系的氧气传感材料有望用于水中含氧量的测量.

参 考 文 献

- [1] ZHANG Hong-Jie(张洪杰), FU Lian-She(符连社), LIN Jun(林君), *et al.*. Chin. J. Luminescence(发光学报)[J], 2002, **23**(3): 228—232
- [2] FU Lian-She(符连社), ZHANG Hong-Jie(张洪杰), SHAO Hua(邵华), *et al.*. Mater. Sci. & Eng. (材料科学与工程)[J], 1999, **17**(1): 84—88
- [3] Lei B. F., Li B., Zhang H. R., *et al.*. Adv. Funct. Mater. [J], 2006, **16**: 1883—1891
- [4] Yam V. W. W., Li B., Zhu N.. Adv. Mater. [J], 2002, **14**: 719—722
- [5] Matsui K., Momose F.. Chem. Mater. [J], 1997, **9**: 2588—2591
- [6] Tyson D. S., Bialecki J., Castellano F. N.. Chem. Commun. [J], 2000, (23): 2355—2356
- [7] McDonagh C., Bowe P., Mongey K., *et al.*. J. Non-Crys. Solids [J], 2002, **306**: 138—148

- [8] WANG Yue(王悦), ZHANG Ping(张萍), ZHANG Hui-Dong(张慧东), *et al.* Ruthenium Complex/Mesoporous Molecular Sieves Luminescence Material and Its Oxygen Sensing Application[P], CN 200410011162. 1, 2005
- [9] FANG Ming(房铭), ZHANG Ping(张萍), LI Shou-Gui(李守贵), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(7): 1016—1017
- [10] Matsui K., Sasaki K., Takahashi N. Langmuir[J], 1991, **7**: 2866—2868
- [11] Bukowski R. M., Ciriminna R., Pagliaro M., *et al.* Anal. Chem. [J], 2005, **77**: 2670—2672
- [12] Carraway E. R., Demas J. N., DeGraff B. A., *et al.* Anal. Chem. [J], 1991, **63**: 337—342
- [13] ZHANG Hui-Dong(张慧东), ZHANG Ping(张萍), SUN Ying-Hui(孙迎辉), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(3): 506—509
- [14] Zhang H., Sun Y., Ye K., *et al.* J. Mater. Chem. [J], 2005, **15**: 3181—3186
- [15] Yang Y., Tehan E. C., Tao Z., *et al.* Anal. Chem. [J], 2003, **75**: 2407—2413
- [16] Kim S. S., Pauly T. R., Pinnavaia T. J., *et al.* Chem. Commun. [J], 2000, **10**: 835—836
- [17] Boissiere C., Larbot A., van der Lee A., *et al.* Chem. Mater. [J], 2000, **12**: 2902—2913
- [18] Sprintschnik G., Sprintschnik H. W., Kirsch P. P., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1977, **99**: 4947—4954
- [19] Li H. R., Lin J., Zhang H. J., *et al.* Chem. Commun. [J], 2001: 1212—1213
- [20] Malins C., Fanni S., Glever H. G., *et al.* Anal. Commun. [J], 1999, **36**: 3—4
- [21] Blin J. L., Leonard A., Su B. L. Chem. Mater. [J], 2001, **13**: 3542—3553
- [22] Murtagh M. T., Shahriari M. R., Krihak M. Chem. Mater. [J], 1998, **10**: 3862—3869

Preparation and Oxygen Sensing Properties of Hybrid Materials Based on a Covalently Grafted Ruthenium(II) Complex

ZHANG Hao-Ran¹, BAI Yan³, LI Bin^{2*}, LEI Bing-Fu², FU Chun-Yan¹

(1. Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

2. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

3. Song-Liao River Basin Water Quality Monitoring Center, Changchun 130021, China)

Abstract The preparation and oxygen sensing properties of mesoporous materials DWM with a structure similar to that of MSU-type mesoporous materials based on covalently grafted Ru(bpy)₃²⁺ fragments through the Si—CH₂ covalent bonds were described in this paper. The 2,2'-bipyridyl covalently grafted to 3-aminopropyltriethoxysilane was used as one of the sol-gel precursor and the ligand of Ru(bpy)₂Cl₂ · 2H₂O complex to prepare the sol-gel derived silicates. The luminescence of the covalently grafted Ru(II) luminophore within the mesoporous matrix can be extremely quenched by oxygen with a good sensitivity and rapid response time, which suggests that the covalently grafting strategy presented in this paper can be used to develop superior oxygen sensor. In addition, the mesoporous structure possesses a higher sensitivity than that of the amorphous one due to the inner porous channels of the mesoporous matrix favor the diffusion of oxygen, resulting in the higher sensitivity and shorter response time. Furthermore, the covalently grafting method possesses the distinct advantages over those physically entrapped methods due to the Si—CH₂ covalent bond, which greatly minimized the dye leaching effect and ensure the good stability.

Keywords Ruthenium complex; Covalently grafting; Oxygen sensor; Mesostructured molecular sieves

(Ed.: M, G)