

[研究简报]

石英片基表面联吡啶钌配合物的 合成与表征

赵剑英^{1,2}, 马 丽¹, 金日哲¹, 高连勋¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

关键词 自组装; 联吡啶; 钌配合物; Schiff 碱

中图分类号 O629; O641.4

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)12-2337-03

层层自组装技术作为制备均匀、超薄多层薄膜的有效方法已引起人们的极大关注, 利用该方法可以将无机、有机组分有序地组合在薄膜中, 在固体基底上构建功能性分子的超分子结构, 并且可以在分子水平上调控每层膜的结构和厚度, 从而实现薄膜的光、电、磁、非线性光学等功能化^[1~5]. 钌的联吡啶配合物在光化学、电化学及电子和能量转移等领域中颇受关注^[6~14].

本文将 6-溴-2,2':6',2''-三联吡啶转化为 6-甲酰基-2,2':6',2''-三联吡啶, 再将其与表面组装有氨基硅氧烷的石英片基反应, 使甲酰基与片基表面的氨基反应生成 Schiff 碱型化合物, 在氨基化片基表面成功地固定 6-甲酰基-2,2':6',2''-三联吡啶及相应的钌配合物, 并用紫外-可见吸收光谱及光电子能谱(XPS)检测联吡啶及相应钌配合物的组装过程.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 Shimadzu UV-2550 紫外-可见光谱仪, 200 ~ 800 nm; ESCALABMK II X 射线光电子能谱仪; Bruker-300, 400 MHz 核磁共振仪, 以 TMS 为内标.

6-溴-2,2':6',2''-三联吡啶(自制); *n*-BuLi, RuCl₃ · H₂O 购于 Acros 公司; 其它试剂均为国产分析纯; 甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醚和正己烷均进行无水无氧处理.

1.2 6-甲酰基-2,2':6',2''-三联吡啶(CTP)的合成 CTP 按文献[15]方法合成. 将 50 mL 三口瓶反复烘烤和充氮气 3 次, 在氮气保护下加入 6-溴-2,2':6',2''-三联吡啶 0.5 g、乙醚 4.0 mL、四氢呋喃 8.0 mL 及正己烷 4.0 mL, 在搅拌下用干冰/丙酮浴降温至 -78 °C, 然后缓慢滴加 0.3 mL 1.6 mol/L 正丁基锂, 得到深棕褐色的反应液; 15 min 后, 再缓慢滴加 0.2 mL DMF, 然后自然升至室温, 加入 NH₄Cl 的饱和水溶液, 搅拌 20 min 后, 静置分液, 用水洗涤 3 次, 用饱和 NaCl 溶液洗涤 1 次, 分液, 用无水硫酸镁干燥后过滤得到桔黄色液体, 旋转蒸发除去溶剂, 包裹硅胶, 进行色谱分离, 流动相为体积比 1:20 的乙酸乙酯/石油醚, 得到 0.2 g CTP.

¹H NMR (CDCl₃), δ: 10.21 (s, 1H), 8.89 (d, *J* = 76.0 Hz, 1H), 8.75 (m, 1H), 8.63 (m, 2H), 8.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.05 (m, 3H), 7.91 (t, *J* = 15.6 Hz, 1H), 7.38 (m, 1H).

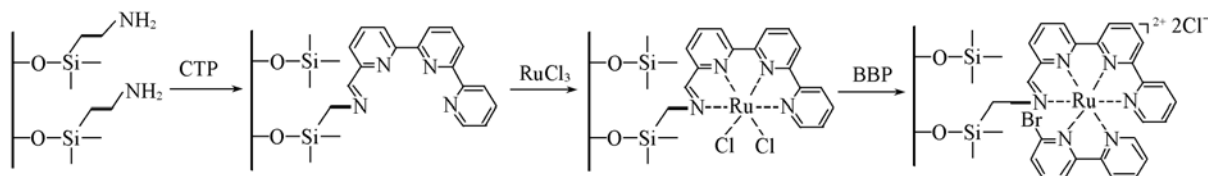
1.3 6-甲酰基-2,2':6',2''-三联吡啶(CTP)在氨基化片基 Ru 配合物的合成 合成路线见 Scheme 1.

在 100 mL 的反应瓶中, 加入 50 mL 四氢呋喃、20 mg CTP、20 μL 乙酸和 0.5 g Linder 0.4 nm 分子筛, 通入氮气保护, 静置, 待反应液澄清后, 加入氨基化片基, 在 60 °C 反应 5 h 后, 取出片基, 用甲醇超声洗涤 3 次, 减压抽干, 用 UV 光谱检测, 再将其放入 50 mL DMF/20 mg RuCl₃/20 mg LiCl 的反应液中, 在 160 °C 回流反应 24 h, 取出片基, 用丙酮洗涤, 减压抽干后检测 UV 光谱的变化, 并用 XPS 光电

收稿日期: 2006-06-12.

联系人简介: 高连勋(1956 年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事药物有机化学、手性中间体合成及新型聚酰亚胺的合成与性能研究. E-mail: lxgao@ciac.jl.cn

子能谱鉴定 Ru 的存在. 将该片基再放入 50 mL DMF/20 mg 6-溴-2,2'-联吡啶(BBP)的反应瓶中, 在氮气保护下回流反应 24 h, 用丙酮超声清洗 3 次, 减压抽干, 得到配合物, 测其紫外-可见光谱及 XPS 光电子能谱.



Scheme 1 Synthetic routes of CTP assembled and ruthenium complexes bonded on a quartz substrate

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱 紫外-可见光谱如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 氨基化片基表面组装 CTP、络合 Ru 和与 6-溴-2,2'-联吡啶反应后的 UV 谱线均发生了明显变化, 有两个明显的特征峰, 277 nm 吸收峰归属于吡啶吸收峰和 Ru 配合物吸收峰的重叠, 325 nm 的吸收峰是 Ru 配合物的吸收峰. 证明 CTP 在氨基化片基表面成功组装并与钌发生络合反应, 生成钌的 6N 配位配合物.

2.2 光电子能谱 石英片基上组装膜的 X 射线光电子能谱(图 2)呈现出对应于 C_{1s} (284.5 eV), Ru(280.9 eV) 及 Br(70 eV) 的特征峰, 证明组装膜中 CTP 的钌配合物的存在.

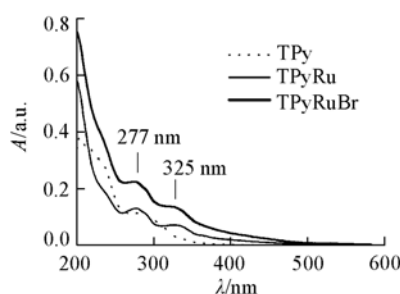
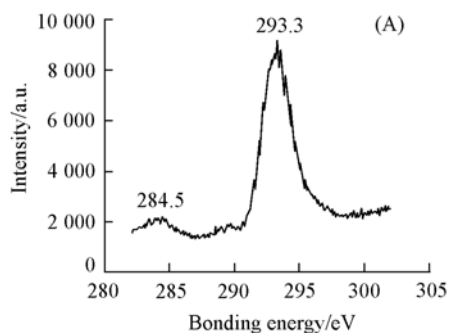


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of CTP assembled and ruthenium complexes bonded on a quartz substrate (on both sides)

TPy for CTP assembled on substrate; TPyRu for Ru complexed on the TPy substrate; TPyRuBr for 6-bromo-2,2'-bipyridine bonded on the TPyRu substrate.

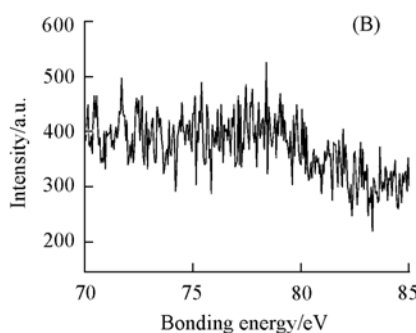


Fig. 2 X-Ray photoelectron spectra of the ruthenium complexes with CTP bonded on a quartz substrate (on both sides)

(A) TPRuC; (B) TPBr.

2.3 光致发光 图 3 是室温下测得的组装膜的发射光谱. 显示出强度较高、分布较窄的 3 个谱带, 表明组装薄膜保持了 Ru(bpy) 的光致发光性, 与固态的 Ru(bpy) 相比, 膜的发射谱带发生了蓝移^[16~18], 从 612 nm 蓝移到 460 nm, 这可能是由于和 Ru 进行配位的配体由 6 个吡啶环变为 5 个吡啶环和 1 个 Schiff 碱氮原子的缘故, 配体结构的变化改变了最低未占有轨道和最高占有轨道的位能, 从而改变了能级跃迁的能量和发光特性.

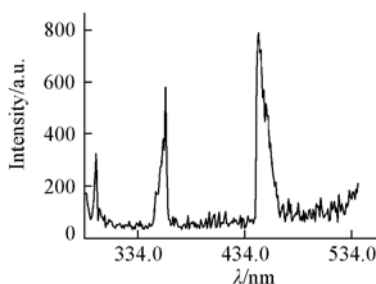


Fig. 3 Fluorescent spectrum of the ruthenium complexes with CTP bonded on a quartz substrate (on both sides)

参 考 文 献

- [1] Tovar G. , Paul S. , Knoll W. *et al.*. *Supramolecular Sci.* [J], 1995, **2**(2): 89—98
- [2] Piscevic D. , Knoll W. , Tarlov M. J. . *Supramolecular Sci.* [J], 1995, **2**(2): 99—106
- [3] Lakes R. . *Nature*[J], 1993, **361**: 511—515
- [4] Ferreira M. , Cheung J. H. , Rubner M. F. . *Thin Solid Films*[J], 1994, **244**: 806—809
- [5] Ladam G. , Schaad P. , Voegel J. C. *et al.*. *Langmuir*[J], 2000, **16**: 1249—1255
- [6] Rubinstein I. , Bard A. J. . *Anal. Chem.* [J], 1983, **55**: 1580—1582
- [7] Noffsinger J. B. , Danielson N. D. . *Anal. Chem.* [J], 1987, **59**: 865—868
- [8] Brune S. N. , Bobbitt D. R. . *Anal. Chem.* [J], 1992, **64**: 166—170
- [9] Downey T. M. , Nieman T. A. . *Anal. Chem.* [J], 1992, **64**: 261—268
- [10] Zorzi M. , Pastore P. , Magno F. . *Anal. Chem.* [J], 2000, **72**: 4934—4939
- [11] Zhang X. , Bard A. J. . *J. Phys. Chem.* [J], 1988, **92**: 5566—5569
- [12] WU Bao-Yan(吴宝燕), GAO Li-Hua(高丽华), WANG Ke-Zhi(王科志). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2005, **26**(7): 1206—1209
- [13] JIANG Shang-Da(蒋尚达), LI Shi-Yuan(李世媛), CUI Meng-Chao(崔孟超) *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2006, **27**(3): 559—561
- [14] HAO Qiang(郝强), DUAN Zhi-Ming(段智明), HAN Mei-Jiao(韩美娇) *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2006, **27**(7): 1217—1219
- [15] Uenishi J. , Tanaka T. , Nishiwaki K. *et al.*. *J. Org. Chem.* [J], 1993, **58**: 4382—4388
- [16] Demas J. N. , Crosby G. A. . *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1971, **93**: 2841—2847
- [17] Ogawa M. , Nakamura T. , Mori J. I. *et al.*. *J. Phys. Chem. B*[J], 2000, **104**: 8554—8556
- [18] Wheeler J. , Thomas J. K. . *J. Phys. Chem.* [J], 1982, **86**: 4540—4544

Synthesis and Characterization of Ru Complex with Terpyridine on Quartz Substrates Surface

ZHAO Jian-Ying^{1,2}, MA Li¹, JIN Ri-Zhe¹, GAO Lian-Xun^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*; 2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract The 6-carboxaldehyde-2, 2': 6', 2''-terpyridine was synthesized and assembled on the aminosilanization quartz substrate by the Schiff base interfacial group. Then the substrate was reacted with ruthenium and 6-bromo-2,2'-bipyridine to form a new Schiff base type Ru complexes. The process of the complexes assembled was characterized by UV-Vis absorption spectra and XPS. The film exhibited photoluminescence arising from $\pi^* - t_{2g}$ ligand-to-metal transition of Ru complex. From the fluorescent spectra, we observed the behavior of Ru(II) complexes is greatly affected by the schiff base ligand. The novel Schiff base ligand Ru(II) complexes exhibited strong and pure luminescent intensity. It was different from the other type ruthenium complexes. The result shows that there are many relations between the structure and the properties of the complex.

Keywords Self-assemble; Pyridine; Ru complex; Schiff base

(Ed. : D, Z)