• 研究论文 •

具不同官能团钌(II)邻菲啰啉配合物氧淬灭性能的比较研究

唐兰兰 祁争健* 洪满心 李楠 沈伟

杨帆 吉昕 胡爱江

(东南大学化学化工学院 南京 211189)

摘要 设计并制备具不同官能团的钌(II)邻菲啰啉配合物—— $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**1**), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-Br})](\text{PF}_6)_2$ (**2**), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-NH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**3**), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bphen})](\text{PF}_6)_2$ (**4**), 其中, bpy 为 2,2'-联吡啶, phen-NO₂ 为 5-硝基-邻菲啰啉, phen-Br 为 5-溴-1,10-菲啰啉, phen-NH₂ 为 5-氨基-邻菲啰啉, bphen 为 4,7-二苯基-邻菲啰啉. 借助核磁共振(NMR)、红外光谱(FTIR)、元素分析、紫外可见光谱(UV-vis)和荧光光谱法对其进行了分析与表征. 结果表明: 配合物 **2**~**4** 在蓝-紫色可见光区域有较强吸收、可发射出明亮的橙红色荧光、具荧光量子效率(Φ)高、激发态寿命(τ)长、Stocks 位移值较大(147~180 nm)和优良的氧致荧光淬灭性能($K_{\text{sv}} \geq 3.5$, $(I_0/I)_{\text{max}} \geq 4.0$)等光物理性质. 其中, 具接枝型官能团氨基的配合物 **3** 的量子效率(Φ)=10%, τ =381.8 ns, K_{sv} =3.49, $(I_0/I)_{\text{max}}$ =4.33; 而溴修饰的配合物 **2** 以高达 18% 的荧光量子效率、634.7 ns 的激发态寿命、180 nm 的 Stocks 位移和 K_{sv} =4.59, 氧淬灭参数 $(I_0/I)_{\text{max}}$ =5.29, 使之最有希望成为接枝型、较高性能的光学氧传感器的候选氧敏指示剂.

关键词 钌(II)配合物; 邻菲啰啉; 发光体; 氧淬灭; 氧传感器

Comparison Study of Oxygen Quenching of Ru(II) Phenanthroline Complexes with Different Functional Groups

Tang, Lanlan Qi, Zhengjian* Hong, Manxin Li, Nan Shen, Wei

Yang, Fan Ji, Xin Hu, Aijiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189)

Abstract Ruthenium(II) phenanthroline complexes with different functional groups: $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**1**), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-Br})](\text{PF}_6)_2$ (**2**), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-NH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**3**), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bphen})](\text{PF}_6)_2$ (**4**) (where bpy = 2,2'-bipyridyl, phen-NO₂ = 5-nitro-phenanthroline, phen-Br = 5-bromo-phenanthroline, phen-NH₂ = 5-amino-phenanthroline, bphen = bathophenanthroline) were synthesized. They were characterized and analyzed by NMR, FTIR, elemental analysis and UV-Vis absorption and photoluminescence spectroscopy measurements, respectively. The investigations indicate that complexes **2**~**4** emit bright orange-red fluorescence and have intensely visible absorption in blue-purple region. Complexes **2**~**4** show the photophysics properties of high quantum efficiencies (Φ), long excited-state luminescence lifetime (τ), large Stocks shift (147~205 nm) and good oxygen-induced luminescence quenching properties ($K_{\text{sv}} \geq 3.5$, $(I_0/I)_{\text{max}} \geq 4.0$). Among them, complex **3** grafted by an amino functional group has a Φ of 10%, a τ of 381.8 ns, a K_{sv} of 3.49 and the maximum I_0/I factor of 4.33. However, complex **2** grafted by a bromine group shows higher Φ of 18%, longer luminescence τ of 635 ns, larger K_{sv} of 4.59 and the maximum I_0/I factor up to 5.29. These properties make it a promising fluorescence indicator applied in grafting and high perform-

* E-mail: qizhengjian@seu.edu.cn

Received December 12, 2011; accepted February 8, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21075015).

国家自然科学基金(No. 21075015)资助项目.

ance optics oxygen sensor.

Keywords Ru(II) complex; phenanthroline; luminophore; oxygen quenching; oxygen sensor

基于荧光淬灭原理的光学氧传感器主要由发光强度对氧浓度高度敏感的氧指示剂和载体(或基质)组成,具有灵敏度高、选择性好、应用范围广等优点^[1~3],是目前氧检测的最灵敏手段之一^[4~8]。作为该传感器的关键材料——氧敏指示剂主要有:(1)稠环芳香族化合物(如芘、芘丁酸、芘蒽和十环烯等^[9~12]);(2)过渡金属配合物(如 Ru, Os, Pt 和 Ir 的配合物^[13~16])等几类。近年来,过渡金属配合物因具有三线态金属-配体电荷转移体系(MLCT)、发光寿命长、荧光量子产率高、易被氧分子猝灭且化学性质稳定等优良的光物理化学特点,在荧光氧传感方面备受关注^[17~20],已逐渐成为光学氧敏指示剂的主体。其中,过渡金属钌(II)配合物由于荧光强度和荧光寿命与氧分压存在良好的 Stern-Volmer 关系、响应速度快、环境稳定性好等优点,成为氧敏指示剂的最佳选择^[21,22]之一。

传统的光学氧传感器大多是通过物理方法将氧敏指示剂溶解或分散在特定的基质(如硅氧烷聚合物^[23]、有机玻璃化聚合物^[24]等)中,如 Demas 等^[25,26]将三(4,7-二苯基-邻菲罗啉)高氯酸钌(II) $[\text{Ru}(\text{bphen})_3](\text{ClO}_4)_2$ 分散于空气渗透-溶剂非渗透的硅橡胶 RTV-118 中形成氧敏传感涂料(PSP); Brian 等^[27]采用溶胶-凝胶法将氯化三(2,2'-联吡啶)钌(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 配合物分散在多孔玻璃膜中,形成氧传感器;吕太平等^[28]将疏水性能好的配合物三(4,7-双(4'-丙苯基)-邻菲罗啉)高氯酸钌(II)和三(4,7-双(4'-庚苯基)-邻菲罗啉)高氯酸钌(II),分散在聚苯乙烯基质中,得到了在水溶液中工作寿命长的敏感膜。但是,上述传感器在制备和组装过程中,由于金属配合物和有机聚合物载体或基质间存在较大的极性差异,导致氧敏指示剂在基质中难于均匀分散及染料聚集等^[29],使 PSP 涂层出现发光不均匀、色差、染料渗漏、荧光猝灭性能重现性不好等瓶颈问题,在很大程度上限制了光学氧传感器的应用。为克服上述问题,Lei 研究小组^[30]提出将二氯化[二(2,2'-联吡啶)-邻菲罗啉]钌(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_2$ 配合物的邻菲罗啉配体官能团化并化学键合在介孔二氧化硅载体上,解决了染料渗漏和聚集内消光的问题,为获得灵敏度高、响应速度快、准确度高和重现性好的光学氧传感器提供了一条有效途径。具有活性取代基的钌(II)三联吡啶类配合物^[31,33]和钌(II)三邻菲罗啉类配合物^[34,35]已见文献报道,但具不同诱导、共轭效应的取代基对钌(II)联吡啶-邻菲罗啉配合物氧致淬灭性能的比较研究报道较少。

本文在国内外钌(II)双联吡啶-邻菲罗啉配合物研究的基础上,以目前应用较多、性能较好、配体来源较广的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 为母体结构,用四种具有不同官能团、不同电子亲和势的取代邻菲罗啉为第二配体,制备官能团化的钌(II)联吡啶-邻菲罗啉配合物,研究取代基对配合物光物理性能和氧淬灭性能的影响,探索构效关系,以期获得光物理性能良好的官能团化的钌(II)双联吡啶-邻菲罗啉配合物,为原位自组装接枝型、高性能光学氧敏单分子传感膜提供候选氧敏指示剂。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

傅里叶红外吸收光谱仪 FT-IR750, 美国 Nicolet 公司;核磁共振仪 DRX-500, 德国 Bruker 公司;紫外-可见光吸收光谱仪 UV-2201, 日本 Shimadzu 公司;荧光光谱仪 FluoroMax^R-4, Horiba 公司;元素分析仪 Vario MICRO, 德国 Elementar 公司。

N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 乙醇, 丙酮, 三氯甲烷, 乙酸, 甲醇, 邻菲罗啉, 2,2'-联吡啶, *N*-溴代丁酰亚胺, 邻苯二胺, 氯代苯丙酮, 四氯苯醌均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。其中, DMF 在使用前需进行干燥, 其他试剂用前未经处理。三氯化钌水合物(钌含量 38.0%); 六氟磷酸铵(含量 95%)购自阿拉丁。氯化二(2,2'-联吡啶)钌(II) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 由本课题组参考并改进文献^[36,37]合成, 5-硝基-邻菲罗啉(phen-NO₂), 5-氨基-邻菲罗啉(phen-NH₂), 5-溴-邻菲罗啉(phen-Br)和 4,7-二苯基邻菲罗啉(bphen)为本课题组分别参考并改进文献^[39]、文献^[40]、文献^[41]和文献^[42]合成。

1.2 配合物的合成

参考并改进文献^[38]的合成方法, 在极性溶剂乙醇中, $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 和取代邻菲罗啉(phen-X)发生配位反应, 用 NH_4PF_6 作为沉淀剂, 生成配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-X})](\text{PF}_6)_2$, 合成路线如图 Scheme 1 所示, 具体步骤以[二(2,2'-联吡啶)-5-硝基-邻菲罗啉]六氟磷酸钌(II)的合成为例。

[二(2,2'-联吡啶)-5-硝基-邻菲罗啉]六氟磷酸钌(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-NO}_2)(\text{PF}_6)_2$, **1**, Scheme 2]: 将 0.1 g (0.2 mmol) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 和 0.046 g (0.2 mmol) Phen-NO₂ 溶于 40 mL 乙醇中, 氮气保护下, 加热回流搅拌 12 h。待反应液冷却至室温后, 滤除不溶物, 取滤液, 旋蒸浓

图式 1 配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-X})](\text{PF}_6)_2$ 的合成路线

Scheme 1 The synthesis procedure of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-X})](\text{PF}_6)_2$ complexes

缩至 3~5 mL, 加入 10 mL 蒸馏水, 滴加饱和 NH_4PF_6 溶液, 使红色沉淀析出. 过滤, 取滤饼, 先后用 50%乙醇和 50%丙酮重结晶, 得到橘红色固体(0.13 g, 收率 68.4%). ^1H NMR (acetone- d_6 , 500 MHz) δ : 9.36 (s, 1H), 9.20 (d, $J=8.65$ Hz, 1H), 9.08 (d, $J=7.55$ Hz, 2H), 8.87 (d, $J=8.35$ Hz, 2H), 8.83 (d, $J=8.15$ Hz, 2H), 8.70 (d, $J=5.25$ Hz, 1H), 8.64 (d, $J=4.65$ Hz, 1H), 8.28 (t, $J=7.87$ Hz, 2H), 8.16~8.18 (m, 3H), 8.07~8.11 (m, 2H), 7.95~7.98 (m, 2H), 7.62~7.66 (m, 2H), 7.39 (t, $J=6.58$ Hz, 2H); FT-IR (KBr) ν : 2909, 2844, 1605, 1534, 1443, 1414, 1336, 848, 756, 560 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{RuC}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{O}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$:

C 41.38, H 2.48, N 10.56; found C 41.52, H 2.26, N 10.88.

[二(2,2'-联吡啶)-5-溴-邻菲啰啉]六氟磷酸铈(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-Br})(\text{PF}_6)_2$, **2**, Scheme 2]的合成方法与配合物 **1** 相近, 以 5-溴-邻菲啰啉(phen-Br)替代 Phen- NO_2 制得, 橘黄色固体, 收率 63.2%. ^1H NMR (acetone- d_6 , 500 MHz) δ : 9.02 (d, $J=1.85$ Hz, 1H), 8.93 (d, $J=8.50$ Hz, 1H), 8.81~8.87 (m, 4H), 8.78 (s, 2H), 8.54 (t, $J=5.10$ Hz, 2H), 8.26~8.27 (m, 2H), 8.15~8.20 (m, 3H), 8.11 (d, $J=5.15$ Hz, 1H), 8.00~8.05 (m, 2H), 7.91 (d, $J=5.15$ Hz, 1H), 7.64~7.65 (m, 2H), 7.39~7.41 (m, 2H); FT-IR (KBr) ν : 2914, 2844, 1605, 1470, 1428, 1379, 1124, 827, 760, 554 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{RuC}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_{12}$: C 39.89, H 2.56, N 8.56; found C 39.74, H 2.49, N 8.64.

[二(2,2'-联吡啶)-5-氨基-邻菲啰啉]六氟磷酸铈(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-NH}_2)(\text{PF}_6)_2$, **3**, Scheme 2]的合成方法与 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-NO}_2)$ 相近, 是以 5-氨基-邻菲啰啉(phen- NH_2)替代 phen- NO_2 制得, 橘黄色固体, 收率 76.3%. ^1H NMR (acetone- d_6 , 500 MHz) δ : 8.95 (d, $J=8.45$ Hz, 1H), 8.81~8.86 (m, 4H), 8.35~8.41 (m, 2H), 8.23~8.27 (m, 2H), 8.15~8.19 (m, 4H), 7.97 (d, $J=4.40$ Hz, 1H), 7.87~7.93 (m, 3H), 7.61~7.67 (m, 3H), 7.42~7.46 (m, 2H), 7.32 (s, 1H), 6.41 (s, 2H); FT-IR (KBr) ν : 3460, 3389, 1637, 1598, 1520, 1464, 1428, 1315, 1251, 1166, 848, 763, 727, 663, 554 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{RuC}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{P}_2\text{F}_{12}$: C 42.56, H 2.91, N 10.87; found C 42.67, H 2.87, N 10.79.

图式 2 配合物 1~4 的结构图

Scheme 2 The structures of complexes 1~4

[二(2,2'-联吡啶)-4,7-二苯基-邻菲啰啉]六氟磷酸钌(II) [Ru(bpy)₂(bphen)(PF₆)₂, **4**, Scheme 2]的合成方法与配合物 **1** 相近, 是以 4,7-二苯基-邻菲啰啉(bphen)替代 Phen-NO₂ 制得, 棕红色固体, 收率 25.7%. ¹H NMR (acetone-*d*₆, 500 MHz) δ : 8.85~8.90 (m, 2H), 8.54 (d, J =5.45 Hz, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.33 (t, J =7.45 Hz, 1H), 8.28 (t, J =7.25 Hz, 1H), 8.17~8.22 (m, 2H), 8.03 (d, J =5.65 Hz, 1H), 7.89 (d, J =5.50 Hz, 1H), 7.81 (d, J =5.55 Hz, 1H), 7.65~7.66 (m, 7H), 7.43 (t, J =6.62 Hz, 1H); FT-IR (KBr) ν : 2929, 2851, 1767, 1719, 1647, 1605, 1456, 1414, 1384, 1166, 848, 763, 702, 551 cm⁻¹. Anal. calcd for RuC₄₄H₃₂N₆P₂F₁₂: C 51.04, H 3.07, N 8.13; found C 50.89, H 3.11, N 8.07.

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱分析

将配合物 **1**~**4** 分别配成 1.0×10^{-5} mol·L⁻¹ 的二氯甲烷稀溶液, 进行 UV-Vis 分析. UV-Vis 吸收光谱图于图 1 示出, 吸收峰波长及其摩尔吸光系数等结果列于表 1.

图 1 配合物 **1**~**4** 在二氯甲烷溶液中的紫外吸收光谱图

Figure 1 The absorption spectra of complexes **1**~**4** in dichloromethane solution

由图 1 可见, 四种配合物在紫外和可见光区域均有较强的吸收且吸收峰的位置相近, 其中, 在 260~300 nm 的紫外区吸收归属于配体的 π - π^* 的跃迁 LC (ligand-centered), 在可见光区域的吸收峰分别为 447, 447, 458 和 456 nm, 峰形均较宽, 由金属到配体的 MLCT (metal-to-ligand charge-transfer)^[43,44]所致, 由图 1 可以看出, 不同配体结构的配合物的吸收带边很接近, 因此, 邻菲啰啉配体上取代基结构对其配合物的 MLCT 的带隙没有显著影响.

2.2 荧光光谱分析

将配合物 **1**~**4** 配成 1.0×10^{-5} mol·L⁻¹ 的二氯甲烷稀溶液, 进行荧光光谱(PL)分析, 分别在其最大吸收波长处激发, 获得配合物 **1**~**4** 的 PL 谱图, 如图 2 所示. 配合物 **1**~**4** 的最大发射波长分别位于 652, 627, 605 和 610 nm 处, 均发射出明亮的橙红色光. 其中, 具强吸电子取代基的 5-硝基-邻菲啰啉的配合物的最大发射波长明显红移于其他 3 种配合物. 表明配合物激发后极性增加, 配体上取代基的电子亲和势越大, 激发态的稳定化程度比基态更强烈, 总的效应是使跃迁能量降低, 发射波长红移. 4 种配合物的 Stocks 位移值列于表 1, 由表 1 可见, 强吸电子取代基的配合物 **1** 的 Stocks 位移值最大, 而以

图 2 配合物 **1**~**4** 在二氯甲烷溶液中的荧光发射光谱

Figure 2 The fluorescence emission spectra of complexes **1**~**4** in dichloromethane solution

表 1 配合物 **1**~**4** 的光谱性质

Table 1 The photophysical properties of complexes **1**~**4**

Complex	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ LC (ϵ) ^a	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ MLCT	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ emission	Stocks shift/nm	Φ	τ/ns
1	285 ^b (6.94×10^4)	447 (1.67×10^4)	652	205	0.023	11.6
2	280 (9.42×10^4)	447 (1.63×10^4)	627	180	0.180	634.7
3	286 (5.71×10^4)	458 (1.16×10^4)	605	147	0.100	381.8
4	285 (8.77×10^4)	456 (1.89×10^4)	610	154	0.077	114.7

^a The unit is L·mol⁻¹·cm⁻¹; ^b In dichloromethane.

氨基为取代基的配合物 **3** 和取代基以共轭效应为主的配合物 **4** 的 Stocks 位移值比较接近, 四种配合物的位移值随取代基共轭效应的增加和吸电子能力的降低呈下降的趋势, 该趋势与四种配合物跃迁发射能级的变化趋势相一致。

采用“等吸点激发、校正荧光积分面积法”^[45]对稀二氯甲烷溶液中四种配合物的光致发光量子效率进行分析测试, 以硫酸喹啉作为参比, 于样品稀溶液与硫酸喹啉标准溶液紫外-可见光谱的交点处, 分别以相同的激发光强激发样品和标样。根据式(1):

$$\Phi_s = \Phi_R (I_s^* A_R \eta_s) / (I_R^* A_s \eta_R) \quad (1)$$

计算出待测样品的相对荧光量子产率。式中, Φ 为荧光量子产率, 下标 s 和 R 分别代表样品和标准物质, I 为荧光发射的强度, 即同一波段的荧光积分面积, A 为激发波长处的吸光度 ($A < 0.05$ 以免发生自吸收现象影响测量结果), η 为溶液的折光率, 结果列于表 1。由表 1 可见, 配合物 **2** 和 **3** 具有较高的量子效率, 配合物 **2** 的量子效率高达 18%, 而以硝基为取代基的配合物 **1** 的量子效率最低。由吸收光谱可知, 四种配合物的光学带隙相近, 意味着电子跃迁需要的能量是相近的。而配合物 **1** 量子效率很低表明, 硝基上两个三线态的氧原子导致激发态的非辐射复合增加, 导致其荧光量子效率显著降低。

在 298 K 温度下, 分别测量了四种配合物在激发波长为 390 nm 处的荧光衰减曲线。其中配合物 **2**~**4** 均表现出单指数规律的衰减, 显示出配合物单一模式的发光过程。将荧光衰减曲线按单指数规律进行拟合所求得的荧光寿命(τ)列于表 1; 而配合物 **1** 则表现出多指数规律的衰减, 具有三种模式发光过程, 其中 τ_1 为 18.3 ns 占 50.31%, τ_2 为 217.82 ns 占 29.04%, τ_3 为 3.64 ns 占 20.65%, 其平均寿命仅为 11.6 ns, 图 3 为配合物 **1** 和配合物 **2** 的荧光寿命图。表明, 硝基取代邻菲罗啉的钌配合物的荧光有 70% 以上已被硝基上的三线态氧所猝灭。该结果与其荧光量子效率的变化规律相一致。

2.3 氧淬灭性能的研究

向配合物的二氯甲烷稀溶液 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中, 分别通入不同浓度的氧气, 室温下进行其发射光谱(PL)分析, 研究氧气浓度与配合物荧光强度淬灭间的相关关系。实验结果显示, 随着氧气浓度的不断变大, 四种配合物的荧光发射强度呈下降趋势, 配合物 **1**~**4** 在纯氧气条件下的荧光强度分别是其在纯氮气条件荧光强度 (I_0) 的 71.3%, 18.5%, 23.6% 和 21.9%, 说明除具较强吸电子能力的硝基取代邻菲罗啉钌配合物 **1** 外, 取代基具共轭效应的邻菲罗啉钌配合物 **2**, **3** 和 **4** 均具有较高的氧

图 3 配合物 **1** 和配合物 **2** 的荧光寿命图

Figure 3 The fluorescence lifetime of complex **1** and complex **2**

致荧光猝灭效应。以配合物 **2** 为例, 不同氧气浓度下配合物的荧光发射光谱于图 4 示出。

图 4 配合物 **2** 在不同氧气浓度下的荧光发射图谱

Figure 4 The fluorescence emission spectra of complex **2** in different oxygen concentration

在微观均匀的介质中, 氧对配合物发光的猝灭过程可由 Stern-Volmer 方程^[46,47]来描述, 如(2)式所示:

$$I_0/I = 1 + K_{sv} [\text{O}_2] \quad (2)$$

式中 I_0 为纯氮气条件下的发光强度, I 为不同氧气浓度下的发光强度, $[\text{O}_2]$ 为猝灭浓度(氧气浓度), K_{sv} 为 Stern-Volmer 的猝灭常数^[48]。配合物 **1**~**4** 的 Stern-

Volmer 曲线于图 5 示出, K_{sv} 值分别为 0.41, 4.59, 3.49, 3.65.

图 5 配合物 1~4 在二氯甲烷溶液中的 Stern-Volmer 曲线
Figure 5 The Stern-Volmer curves of complexes 1~4 in dichloromethane solution

由图 5 的 Stern-Volmer 曲线可见, 配合物 1~4 中, 配合物 2 的 K_{sv} 值最大, I_0/I 最大值为 5.29, 表明对氧的敏感度最高; 配合物 3 和 4 次之, 也具有较高的氧敏感性, 意味着邻菲罗啉配体上取代基的性质对其氧猝灭性能产生影响, 且共轭效应对氧猝灭性能的提高有利. 而配合物 1 相对较低的 K_{sv} 和 $(I_0/I)_{max}$, 是由硝基上的三线态氧发生荧光猝灭所致. 因此, 应选择一些无氧且具有较大共轭效应的活性官能团(如溴、氨基等)来修饰邻菲罗啉配体, 制备接枝型钌配合物. 4 种钌联吡啶-邻菲罗啉配合物的氧猝灭效应的变化趋势与 2.2 节中讨论的量子效率和荧光寿命的变化趋势一致.

3 结论

设计并制备了具硝基、溴、氨基和苯基的钌联吡啶邻菲罗啉配合物, 研究了不同取代基结构对配合物的电荷跃迁、激发态发射、激发态寿命和氧致猝灭性能的影响, 探索构效关系. 研究表明: (1) 溴代配合物 2 和氨基取代的配合物 3 具有理想的量子效率、激发态寿命和氧猝灭灵敏度, 其中溴代配合物 2 具有宽的 MLCT 吸收, 强的激发态发射, 较大的 Stocks 位移(180 nm), 量子效率高达 18%, 最长的荧光寿命 634.7 ns, 灵敏的氧猝灭性能($K_{sv}=4.59$, $(I_0/I)_{max}=5.29$). (2) 含有硝基的配合物 1 由于硝基上的三线态氧, 对其激发态发射和激发态寿命产生较强的猝灭作用, 显著降低了其荧光猝灭的效应, 不适于用作氧敏指示剂. (3) 采用具共轭效应的活性官能团(如溴、氨基等)修饰的邻菲罗啉配体所制备的钌双联吡啶-邻菲罗啉配合物, 具有良好的光物理性能和氧敏特性, 可作为原位自组装接枝型、高性能光学氧

敏单分子传感膜的候选氧敏指示剂.

References

- Preininger, C.; Klimant, I.; Wolfbeis, O. S. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1841.
- Huynh, L.; Wang, Z.; Yang, J.; Stoeva, V.; Lough, A.; Manners, I.; Winnik, M. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4765.
- Bukowski, R. M.; Ciriminna, R.; Pagliaro, M.; Bright, F. V. *Anal. Chem.* **2005**, *77*(8), 2670.
- Tang, Y.; Tehan, E. C.; Tao, Z.; Bright, F. V. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2407.
- McEvoy, A. K.; McDonagh, C. M.; MacCraith, B. D. *Analyst* **1996**, *121*, 785.
- Dimarco, G.; Lanza, M.; Pieruccini, M.; Campagna, S. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 576.
- Dimarco, G.; Lanza, M.; Campagna, S. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 468.
- Ma, Y. G.; Cheung, T. C.; Che, C. M.; Shen, J. C. *Thin Solid Films* **1998**, *333*(1-2), 225.
- Leiner, M. J. P. *Anal. Chim. Acta* **1991**, *255*, 210.
- Lübbbers, D. W.; Opitz, N. *Sens. Actuators, B* **1983**, *4*, 642.
- Sharma, A.; Wolfbeis, O. S. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *212*, 261.
- Wolfbeis, O. S.; Posch, H. E.; Kroneis, H. W. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2556.
- DeRosa, M. C.; Mosher, P. J.; Glenn, P. A. Y.; Focsaneanu, K.-S.; Crutchley, R. J.; Christopher, E. B. E. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*(16), 4864.
- Kimura, F.; Rodriguez, M.; McCann, J.; Carlson, B.; Dabiri, D.; Gamal, E. K.; James, B. C.; Xia, Y. N.; Gouterman, M. *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, *79*(7), 074102.
- DeRosa, M. C.; Hodgson, D. J.; Enright, G. D.; Dawson, B.; Evans, C. E. B.; Crutchley, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7619.
- Fischer, L. H.; Stich, M. I. J.; Wolfbeis, O. S.; Tian, N.; Holder, E.; Schäferling, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10857.
- Tyson, D. S.; Bialecki, J.; Castellano, F. N. *Chem. Commun.* **2000**, (23), 2355.
- Singer, E.; Duveneck, G. L.; Ehrat, M.; Widmer, M. *Sens. Actuators, A* **1994**, *41/42*, 542.
- Xu, W.; MacDonough, R. C.; Langsdorf, B.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4133.
- Chuang, H.; Arnold, M. A. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *368*, 83.
- Sacksteder, L.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *Anal. Chem.* **1993**, *65*(23), 3480.
- Hartmann, P.; Leiner, M. J. P.; Lippitsch, M. E. *Anal. Chem.* **1995**, *67*(1), 88.
- Klimant, I.; Wolfbeis, O. S. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3160.
- Lee, S.-K.; Okura, I. *Anal. Sci.* **1997**, *13*(4), 535.
- Bacon, J. R.; Demas, J. N. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2781.
- Carraway, E. R.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A.; Bacon, J. R. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 337.

- 27 Brian, D. M.; Colette, M. M.; Gerard, O. *Analyst* **1993**, 118(4), 385.
- 28 Lv, T. P. *Chem. Sens.* **1997**, 17(4), 279 (in Chinese). (吕太平, 化学传感器, **1997**, 17(4), 279.)
- 29 Lu, X.; Winnik, M. A. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3449.
- 30 Lei, B. F.; Li, B.; Zhang, H. R.; Lu, S. Z.; Zheng, Z. H.; Li, W. L.; Wang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1883.
- 31 Zhang, H. R.; Li, B.; Lei, B. F.; Li, W. L. *J. Lumin.* **2008**, 128, 1331.
- 32 Wu, X. D.; Song, L. T.; Li, B.; Liu, Y. H. *J. Lumin.* **2010**, 130, 374.
- 33 Lupo, F.; Fragalà, M. E.; Gupta, T.; Mamo, A.; Aureliano, A.; Bettinelli, M.; Speghini, A.; Gulino, A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 13459.
- 34 Lei, B. F.; Li, B.; Zhang, H. R.; Zhang, L. M.; Li, W. L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11291.
- 35 Wang, S. L.; Li, B.; Zhang, L. M.; Liu, L. N.; Wang, Y. H. *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, 25, 21.
- 36 Chiabrera, A.; Zitti, E. D.; Costa, F.; Bisio, G. M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1989**, 22, 1573.
- 37 Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99(15), 4949.
- 38 Wu, X. D.; Cong, Y.; Liu, Y. D.; Ying, J.; Li, B. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, 49, 356.
- 39 Lin, W. H.; Sun, W. L.; Sun, Q. H.; Yang, J.; Shen, Z. Q. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113(39), 16885.
- 40 Santos, C. M. G.; Gunnlaugsson, T. *Supramol. Chem.* **2009**, 21(1-2), 174.
- 41 Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 250.
- 42 Antonin, C.; Bohumil, Z. *CS 226921*, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, 106, 50180].
- 43 Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6649.
- 44 Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1707.
- 45 Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75(8), 991.
- 46 Malins, C.; Fanni, S.; Glever, H. G.; Vos, J. G.; MacCraith, B. D. *Anal. Commun.* **1999**, 36, 3.
- 47 Gouterman, M. *J. Chem. Educ.* **1997**, 74(6), 699.
- 48 Demas, J. N.; DeGraff, B. A.; Xu, W. Y. *Anal. Chem.* **1995**, 67(8), 1377.

(A1112121 Zhao, X.)