

多吡啶钌(II)配合物化学发光性质研究

韩鹤友^{a, b*} 何治柯^b 曾云鹦^b

(^a 中国科技大学化学系 合肥 230026) (^b 武汉大学化学系 武汉 430072)

摘要 详细研究了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppx})^{2+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppx})^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})^{2+}$ 六个多吡啶钌(II)配合物的化学发光性质, 筛选出 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 两种性能优良的化学发光试剂; 并探讨了它们发光的可能机理和影响因素, 为钌(II)配合物在化学发光分析中的应用提供了可供参考的理论依据。

关键词 化学发光, 多吡啶钌(II)配合物, 三联吡啶钌(II), 三邻菲咯啉钌(II), 硫酸铈(IV)

Study on the Chemiluminescent Characteristics of Multipyridine Ruthenium(II) Complexes

Han He - You^{a, b*} He Zhi - Ke^b Zeng Yun - E^b

(^a Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

(^b Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072)

Abstract The chemiluminescent characteristics of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppx})^{2+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppx})^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})^{2+}$ have been studied in detail. It is found that $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ have better chemiluminescence activities than others. A mechanism of luminescence of these ruthenium complexes is proposed. The results obtained may be useful as theory references for applications of ruthenium(II) complexes in many chemiluminescence systems.

Keywords Chemiluminescence, multipyridine ruthenium(II) complexes, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$, ceric(IV) sulfate

多吡啶钌(II)配合物, 由于其优良的化学稳定性、氧化还原性、激发态活性和合适的激发态寿命, 而成为光化学、光物理、电化学及生命科学等众多领域广泛研究的一类重要化合物^[1~6]。

三联吡啶钌(II) [$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$] 电致化学发光的研究有近 30 年的历史^[7], 其在分析化学上的应用正日益受到人们的重视^[8~11], 但将其作为化学发光试

剂的研究还不多, 特别是对三邻菲咯啉钌(II) [$\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$] 化学发光反应的研究更少。Gerardi 等^[8]对有关 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 化学发光分析的文章进行了统计, 从 1966 年第一篇 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 产生化学发光现象的报道到 1999 年 1 月, 共有 90 余篇论文, 其中百分之九十为电致化学发光。因此, 对多吡啶钌(II)配

* E-mail: hyhan@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-12-21, 修回日期: 2001-03-30, 定稿日期: 2001-05-24

(Received December 21, 2000. Revised March 30, 2001. Accepted May 24, 2001)

合物特别是 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 化学发光性质的研究, 为扩大多吡啶钌(II)配合物在化学发光分析上的应用具有重要意义。

本文首次对六个多吡啶钌(II)配合物的化学发光性质进行了系统研究, 并探讨了其发光的机理, 为多吡啶钌(II)配合物化学发光分析的应用提供了可供参考的理论依据。

2 实验部分

2.1 主要仪器

BioOrbit - 1251 Luminometer (LKB 公司), 配有 Dispenser SVD 自动进样器和 Dispenser Controller DC 进样控制器; Epson LX - 800 printer (Seiko Epson,

Tokyo, 日本); TYPE - 3066 PEN RECORDER (四川仪表总厂); UVIKON - 941 型快速扫描紫外可见分光光度计 (Kontron); RF - 5301 PC 型荧光光度计 (SHIMADZU 仪器公司, 日本)。

2.2 主要试剂

多吡啶钌(II)配合物溶液: 所有多吡啶钌(II)配合物按文献[12~14]方法由本实验室合成, 结构经元素分析、紫外光谱、红外光谱及核磁共振表征, 符合分析要求。配制 1.0×10^{-3} mol/L 储备液, 工作液使用前用水逐级稀释; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液: 配制 1.0×10^{-3} mol/L 储备液; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液: 用 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液配成 0.1 mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 储备液, 工作液使用时用适当浓度 H_2SO_4 稀释。实验所用试剂均为分析纯, 用水为二次蒸馏水。

六个多吡啶钌(II)配合物结构如图 1 所示:

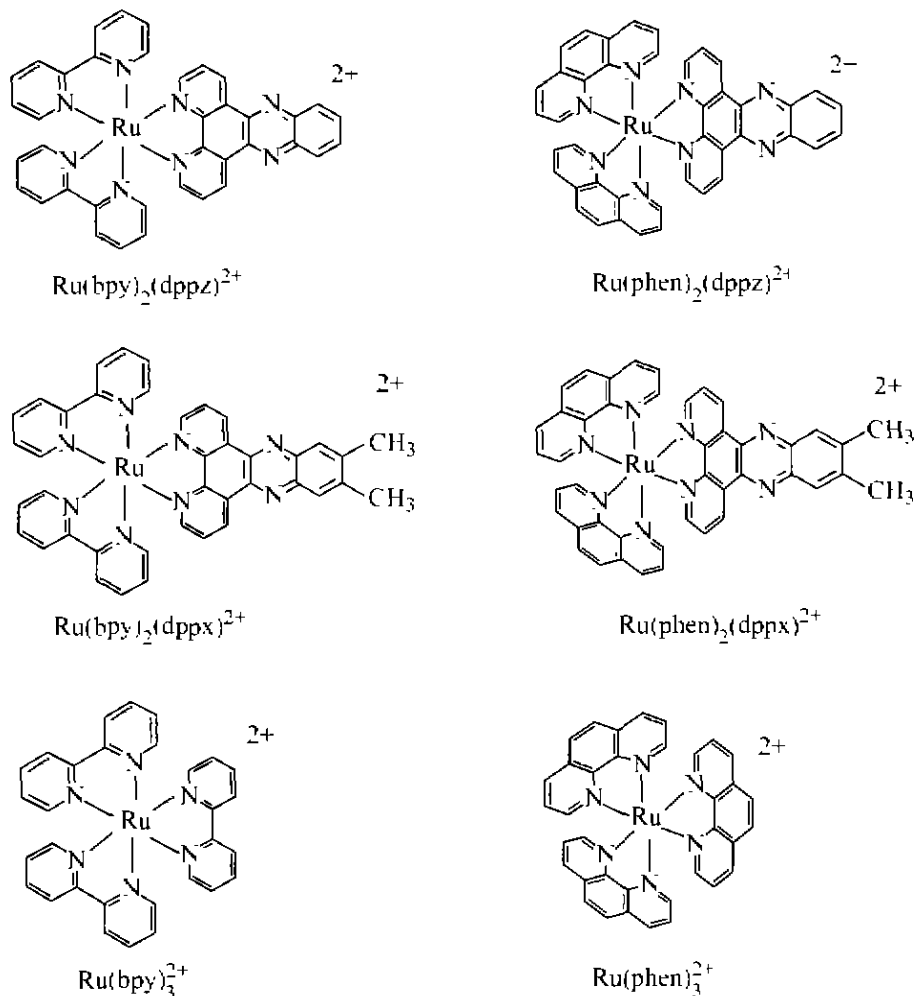


图 1 六个钌(II)配合物的结构图

Fig. 1 The structures of six ruthenium(II) complexes: $[\text{Ru}(\text{L}_2\text{L}')^{2+}]$

2.3 实验方法

2.3.1 化学发光测定 于样品管中依次准确移取 2.0×10^{-5} mol/L 多吡啶钌(II)配合物($\text{RuL}_2\text{L}'$) $^{2+}$ 溶液和 1.0×10^{-6} mol/L 草酸溶液各 0.40 mL, 混合均匀后移入发光仪测量装置内(恒温 25℃), 按下进样控制器的 Start 键, 进样器便自动注入 0.20 mL 1.0×10^{-3} mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液(含 0.1 mol/L H_2SO_4), 记录化学发光强度峰值。

2.3.2 紫外、荧光光谱和化学发光光谱测定 分别在 941 型快速扫描紫外可见分光光度计和 RF-5301 PC 荧光光度计上测定六个配合物的紫外、荧光光谱; 在 RF-5301 PC 荧光光度计上, 关闭激发光源测定六个配合物的化学发光光谱。

3 结果与讨论

3.1 化学发光反应的动力学性质

按实验方法, 研究了草酸存在条件下 ($\text{RuL}_2\text{L}'$) $^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - H_2SO_4 等六个发光体系的化学发光动力学性质。结果表明, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 两个发光反应均为快反应, 从试剂注入到发光信号达最大值仅需 2 s, 完成整个发光过程所需时间小于 10 s, 而其余四个发光反应速度较慢, 从试剂注入到发光信号达最大值, 需 5~10 s, 完成整个发光过程所需时间 8~20 s。图 2 是草酸存在条件下 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - H_2SO_4 体系化学发光强度随时间变化的动力学曲线。

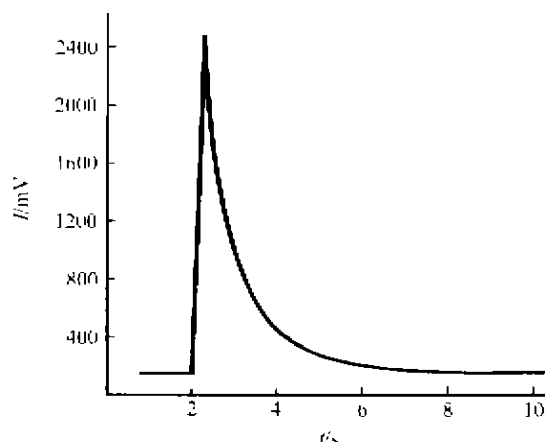


图 2 草酸-三联吡啶钌(II)-铈(IV)-硫酸体系的化学发光强度-时间变化曲线

条件: 8.0×10^{-6} mol/L 三联吡啶钌(II),

4.0×10^{-4} mol/L 铈(IV), 0.02 mol/L 硫酸,

4.0×10^{-7} mol/L 草酸

Fig. 2 CL intensity vs. time profile obtained in the CL system of oxalic acid - $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - H_2SO_4

Conditions: 8.0×10^{-6} mol/L $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$,

2.0×10^{-4} mol/L $\text{Ce}(\text{IV})$, 0.02 mol/L H_2SO_4 and

4.0×10^{-7} mol/L oxalic acid

表 1 列出了草酸存在条件下六个体系的化学发光强度。可以看出, 只有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 产生很强的化学发光, 且 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 的发光强度大于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, 而其余四个多吡啶钌(II)配合物几乎不发光。

表 1 草酸-多吡啶钌(II)配合物-铈(IV)-硫酸体系的化学发光强度
Table 1 The intensity of CL in the oxalic acid - $[\text{RuL}_2\text{L}']^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - H_2SO_4 system

The CL system	The CL intensity/mV	
	(Background)	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 4.0 \times 10^{-7}$ mol/L
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	220	1892
$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppx})^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	8.0	35
$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	3.6	25
$\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	346	4278
$\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppx})^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	6.0	20
$\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	7.3	22

3.2 温度对化学发光强度的影响

考察了 20~30℃ 范围内温度对化学发光强度的影响(表 2)。可以看出, 随着温度升高, 发光强度增

加, 但 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppx})^{2+}$ 等四个体系的化学发光强度仍很弱, 难以用于分析。

表 2 温度对草酸-多吡啶钌(II)配合物-铈(IV)-硫酸体系化学发光强度的影响

Table 2 The effect of temperature on the intensity of luminescence in the oxalic acid - $[\text{RuL}_2\text{L}']^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - H_2SO_4 system

发光体系	草酸浓度/(mol/L)	20℃	25℃	30℃
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	0 40×10^{-7}	178 1484	220 1895	302 2414
$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppx})^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	0 40×10^{-7}	6.2 25	8.0 44	9.8 60
$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	0 40×10^{-7}	4.6 20	10.2 26	11.2 28
$\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	0 40×10^{-7}	275 3180	346 4278	428 5473
$\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppx})^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	0 40×10^{-7}	3.5 15	6.2 21	7.8 39
$\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4	0 40×10^{-7}	6.0 16	7.8 22	8.2 34

3.3 介质和微环境对化学发光强度的影响

化学发光强度与溶剂介质有关. 选用水、重水、甲醇和 0.01% Tween-40 水溶液作溶剂, 测定了草酸存在时六个体系中的化学发光强度. 结果表明, 草酸存在时六个 $(\text{RuL}_2\text{L}')^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$ - H_2SO_4 体系中的化学发光强度, 按强度顺序为: $\text{H}_2\text{O} < \text{D}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{OH} < 0.01\% \text{ Tween-40}$. 配合物在水溶液中发光强度最弱, 是由于配合物的激发态分子受水分子猝灭所致. 而在含有 Tween-40 的水溶液中, 由于非离子表面活性剂的胶束保护作用, 减少了水分子的猝灭, 所以发光强度最大. 在 D_2O 介质中发光强度比在水溶液中大, 是由于重原子效应有效地降低了振动能的损失, 减少了无辐射跃迁所消耗的能量, 所以发光强度增强.

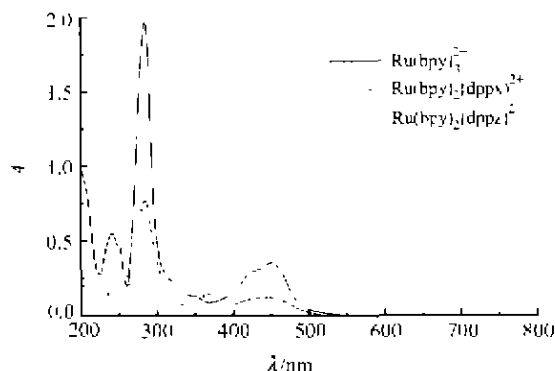


图 3 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppx})^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$ 水溶液的紫外-可见光谱图

Fig. 3 UV-vis spectra of aqueous $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppx})^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$

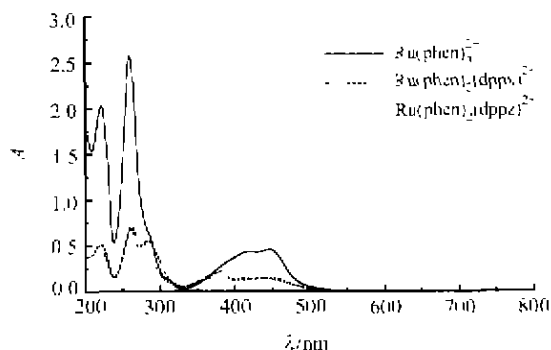


图 4 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 、 $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppx})^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})^{2+}$ 水溶液的紫外/可见光谱图

Fig. 4 UV-vis spectra of aqueous $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppx})^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})^{2+}$

3.4 配合物的紫外吸收光谱

图 3 和图 4 是六个多吡啶钌(II)配合物的紫外吸收光谱图. 文献[1, 15]对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 类化合物的吸收光谱进行了分析, 450 ~ 470 nm 左右的吸收峰对应于金属离子到配体的 $\text{d}\pi \rightarrow \pi^*$ 荷移跃迁 (MLCT); 285 nm 左右峰为以配体为中心 (LC) 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁.

3.5 配合物的荧光光谱和化学发光光谱

六个多吡啶钌(II)配合物的水溶液在 RF-5301 PC 荧光光度计上测量荧光光谱. 结果发现只有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 有发光光谱, 且后者大于前者 (图 5); 而其余四个配合物在水溶液中没有发光现象. 六个配合物的荧光性质与实验 3.1 中的结果一致.

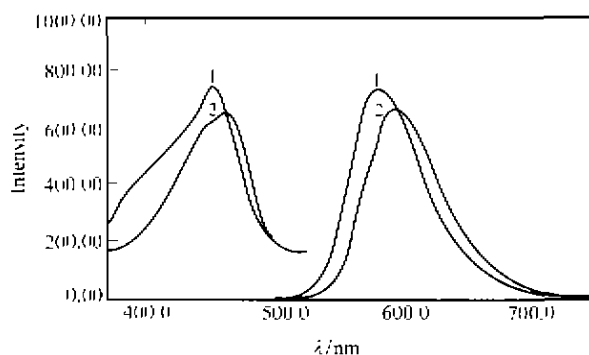


图5 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 水溶液的荧光光谱图

Fig.5 Fluorescence spectra of aqueous $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (25°C)

1, 2 - excitation spectra of aqueous $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ (1) and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (2); 1', 2' - Emission spectra of aqueous $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ (1') and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (2')

六个多吡啶(Ⅱ)配合物中 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的水溶液的化学发光光谱与图5中的1', 2'相似。

3.6 多吡啶(Ⅱ)配合物化学发光机理探讨

前人研究表明,多吡啶(Ⅱ)配合物的电子跃迁有三种类型(图6):

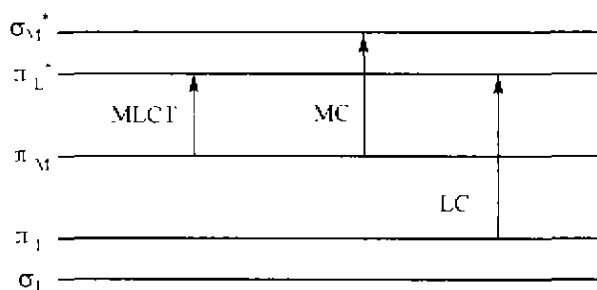


图6 $\text{Ru}(\text{L})_3^{2+}$ 配合物的简化分子轨道图

Fig.6 Simplified molecular orbital energy diagram for $\text{Ru}(\text{L})_3^{2+}$ complex of octahedral symmetry

(1)电子从金属(M)的 π_M 轨道跃迁到配体(L)的 π_L^* 轨道产生的金属配体电荷转移(MLCT)激发态;

(2)电子由 π_M 跃迁到 σ_M^* 产生的金属中心(MC)激发态;

(3)电子由 π_L 跃迁到 π_L^* 产生的配体中心(LC)激发态。

通常认为,过渡金属配合物的高能激发态失活

时快速无辐射,只有低能或较低能激发态可能产生发光现象和双分子反应。当最低激发态是MC激发态时,它将快速失活回到基态,使其在室温条件下观察不到发光现象,也不能发生双分子反应;当最低激发态是LC激发态或MLCT激发态时,其失活速度较慢,温度不太高条件下可以观察到发光现象。比较MLCT和LC两种激发态,由于MLCT激发态自旋偶合效应较强及失活常数较大两种原因,所以在室温下的水溶液中,这类配合物的发光是由MLCT激发态所决定的^[1]。当配合物受光或化学反应能激发后,电子从单线态基态跃迁到单线态MLCT激发态,并以非辐射的形式极快地转移到能级比它低的三线态MLCT激发态;电子从这里回到基态时,产生发光现象。配体的结构、氧化还原性质和配体场强度决定了激发态的能量和类型,从而决定多吡啶(Ⅱ)配合物能否发光及发光的强弱。

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 的发光光谱相似,都在600 nm左右出现一个比较宽大的发光光谱带(图5)。但当—个bpy或phen被dppx或dppz取代后,配合物在水溶液中不产生发光或发光很弱。这可能有两个原因:一是dppx或dppz与bpy或phen相比,由于共轭范围增大使其与水分子的振动偶合增加,激发态能量容易由无辐射跃进过程散失;二是dppx或dppz环上N—H键的增多也为水分子猝灭提供了更多的途径。

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的化学发光现象虽然在1966年就已经被发现^[7],但几十年来注意力主要集中在研究其电致化学发光上,美国的Bard研究小组在这方面作了很多工作^[6,16],他们认为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的电致化学发光是由于激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 产生所致。近几年我们课题组对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的化学发光进行了系统地研究^[17,18],其化学发光的产生也是由于激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 所致。以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} - \text{Ce}^{4+} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 化学发光体系为例,其化学发光机理为:

(1) Ce^{4+} 作为单电子氧化剂首先将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 氧化成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$,并同时与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应,通过形成 $\text{Ce}(\text{IV}) - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 环状配合物后,再生成 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基中间体;

(2)氧化态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 与 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基发生氧化还原反应生成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 回到基态时产生化学发光,其发射波长在600 nm左右。

References

- 1 Jura, A.; Balzan, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Zelewsky, A. Von. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *84*, 85.
- 2 Knight, A. W. *Trends Anal. Chem.*, **1999**, *18*, 47.
- 3 Rosenzweig, Z.; Kopelman, R. *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 2650.
- 4 Wuttke, D. S.; Gray, H. B.; Fisher, S. L.; Imperiali, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8455.
- 5 Liu, J. - G.; Ji, L. - N. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2000**, *16*, 195 (in Chinese).
- 6 Tokel, N. E.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 2862.
- 7 Hercules, D. M.; Lytle, F. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 4745.
- 8 Gerardi, R. D.; Barnett, N. W.; Lewis, S. W. *Anal. Chem. Acta*, **1999**, *378*, 1.
- 9 Lee, W. Y. *Microchim. Acta*, **1997**, *127*, 19.
- 10 Xu, X. H.; Yang, H. C.; Mallouk, T. E.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8386.
- 11 Xu, X. H.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2627.
- 12 Hoot, C.; Lincoln, P.; Nordin, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3448.
- 13 Drockson, J. E.; Summers, L. A. *Aust. J. Chem.*, **1970**, *23*, 1023.
- 14 Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 3334.
- 15 Riddle, D. P.; Blanton, C. E.; Shaver, R. J.; Jackman, D. C.; Boldaj, M.; Bundy, S.; Wolf, L. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 1600.
- 16 White, H. S.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 6891.
- 17 He, Z. - K.; Ma, R. - M.; Luo, Q. - Y.; Yu, X. - M.; Zeng, Y. - E. *Acta Chim. Sinica*, **1996**, *54*, 1003 (in Chinese).
- 18 Han, H. - Y.; He, Z. - K.; Li, X. - Y.; Zeng, Y. - E. *Wuhan Univ. J. Natl. Sci.*, **1999**, *4*, 326.

(Ed. CHENG Biao)

(DONG Hua - Zhen)

启 事

山东大学晶体材料国家重点实验室的数据库可为广大中级以上研究人员检索晶体结构。检索范围:有机化合物、配位化合物、金属有机化合物。检索时需要输入结构式/化学式。

本业务属于义务服务,不收取检索费、打印费,仅需客户提供回函的邮资。

联系方式:济南市山东大学晶体材料国家重点实验室 刘陟博士收 邮编:250100

电话:0531 - 8564337

E - mail: fanqi@icm.sdu.edu.cn