

• 研究简报 •

## 一系列 Ru(II)配合物电致化学发光性质的比较研究

陈晓彤 董彬 崔孟超 王科志\* 金林培

(北京师范大学化学学院 北京 100875)

**摘要** 比较研究了以  $C_2O_4^{2-}$  为共反应物时 5 个结构相关的 Ru(II)配合物  $[Ru(bpy)_2L^1]^{2+}$ ,  $[Ru(bpy)_2L^2]^{2+}$ ,  $[Ru(bpy)_2L^3]^{2+}$ ,  $[Ru(phen)_2L^1]^{2+}$  和  $[Ru(phen)_2L^2]^{2+}$  (其中  $bpy=2,2'$ -联吡啶,  $phen=1,10$ -邻菲罗啉,  $L^1=4$ -羧基苯基咪唑[4,5-*f*][1,10]邻菲罗啉,  $L^2=3$ -羧基-4-羟基苯基咪唑[4,5-*f*][1,10]邻菲罗啉,  $L^3=3,4$ -二羟基苯基咪唑[4,5-*f*][1,10]邻菲罗啉)的电致化学发光(ECL)性质. 结果表明, 酚羟基的存在能有效地淬灭 Ru(II)配合物  $[Ru(bpy)_2L^2]^{2+}$ ,  $[Ru(bpy)_2L^3]^{2+}$  和  $[Ru(phen)_2L^2]^{2+}$  的 ECL, 其它 Ru(II)配合物的 ECL 量子效率与  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  相差不大.

**关键词** Ru(II)配合物; 电致化学发光; 联吡啶; 邻菲罗啉

## A Comparative Study on Electrochemiluminescent Properties of a Series of Ruthenium(II) Complexes

CHEN, Xiao-Tong DONG, Bin CUI, Meng-Chao WANG, Ke-Zhi\* JIN, Lin-Pei

(College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

**Abstract** Electrochemiluminescent (ECL) properties of 5 structurally related Ru(II) complexes of  $[Ru(bpy)_2L^1]^{2+}$ ,  $[Ru(bpy)_2L^2]^{2+}$ ,  $[Ru(bpy)_2L^3]^{2+}$ ,  $[Ru(phen)_2L^1]^{2+}$  and  $[Ru(phen)_2L^2]^{2+}$  (where  $bpy=2,2'$ -bipyridine,  $phen=1,10$ -phenanthroline,  $L^1=4$ -carboxylphenylimidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline,  $L^2=3$ -carboxyl-4-hydroxyphenylimidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline, and  $L^3=3,4$ -dihydroxyphenylimidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline) have been studied in  $CH_3CN/H_2O$  ( $V/V, 1:1$ ) by using oxalate as coreactant. The results indicated that the presence of hydroxyl in  $[Ru(bpy)_2L^2]^{2+}$ ,  $[Ru(bpy)_2L^3]^{2+}$  and  $[Ru(phen)_2L^2]^{2+}$  effectively quenches ECL, and the other complexes exhibit comparable ECL efficiencies to  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ .

**Keywords** Ru(II) complex; electrochemiluminescence; bipyridine; phenanthroline

以三联吡啶钌(II)配合物为代表的电致化学发光(Electrochemiluminescence, ECL)试剂, 在免疫分析和光电传感器等方面有广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>, 相关 ECL 机理也研究得较为深入<sup>[2,3]</sup>, 但缺少结构相关的系列配合物的 ECL 系统研究<sup>[4]</sup>. 新颖结构的系列配合物的 ECL 研究对新 ECL 试剂的开发和拓展 ECL 的应用范围有重要的意义. 本文比较研究了 Ru(II)配合物中配体结构变化对 Ru(II)- $C_2O_4^{2-}$  体系 ECL 效率  $\phi_{ECL}$  的影响.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂

CHI601A 电化学分析仪(上海辰华仪器公司), 三电极系统的工作电极为玻碳电极, 对电极为铂丝, 参比电极为 Ag 丝; BPCL 微光测量仪(中国科学院生物物理研究所); 818 型 pH 计(美国 Orion 公司); 配合物  $[Ru(bpy)_2L^1]^{2+}$ ,  $[Ru(bpy)_2L^2]^{2+}$ ,  $[Ru(bpy)_2L^3]^{2+}$ ,  $[Ru(phen)_2L^1]^{2+}$  和  $[Ru(phen)_2L^2]^{2+}$  (其中  $bpy=2,2'$ -联吡

\* E-mail: kzwang@bnu.edu.cn

Received June 6, 2006; revised January 22, 2007; accepted March 6, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 20371008, 90401007)、北京市自然科学基金(No. 2072011)和高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20060027002)资助项目.

啉, phen=1,10-邻菲啰啉,  $L^1=4$ -羧基苯基咪唑[4,5-*f*]-[1,10]邻菲啰啉,  $L^2=3$ -羧基-4-羟基苯基咪唑[4,5-*f*][1,10]-邻菲啰啉,  $L^3=3,4$ -二羟基苯基咪唑[4,5-*f*][1,10]邻菲啰啉)由本实验室合成,<sup>[5,6]</sup> 它们的分子结构如图 1 所示; 其它试剂均为分析纯试剂; 所有溶液均用三次蒸馏水配制.

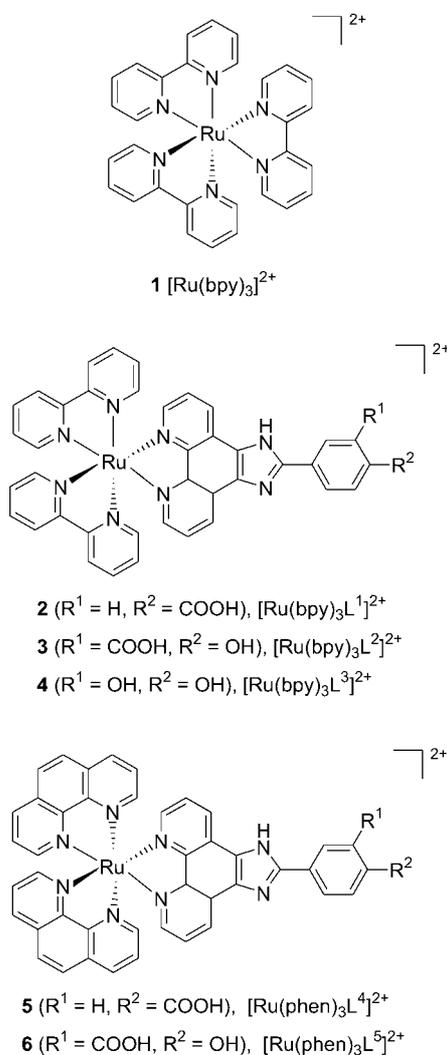


图 1 Ru(II)配合物 1~6 的分子结构

Figure 1 Molecular structures of Ru(II) complexes 1~6

## 1.2 实验方法

实验考察了在固定 Ru(II)浓度为 0.5 mmol/L 时,  $C_2O_4^{2-}$  浓度在 0.3~60 mmol/L 范围内变化对 ECL 信号强度的影响. 在  $c(C_2O_4^{2-})/c(Ru)=100$  时, 能够得到最强的  $I_{ECL}$  信号(如图 2), 因此实验选择共反应物浓度  $c(C_2O_4^{2-})$  为 50 mmol/L. 循环伏安(CV)实验在  $c(KNO_3)=0.2$  mol/L 的乙腈-磷酸盐缓冲液( $V/V=50/50$ )中进行,  $c[Ru(II)]=0.5$  mmol/L, 共反应物  $c(C_2O_4^{2-})=50$  mmol/L; 静止时间  $t_{aa}=2$  s, 扫描速率  $v=100$  mV/s, 溶液 pH=6.9, 室温下进行. 以二茂铁作内标对氧化-还原电位  $E_p$  [ $E_p=0.5(E_{pa}+E_{pc})$ ]校正 ( $E_{Fc/Fc^+}^\ominus=0.425$  V vs. SCE). 每

次实验前向溶液体系中通纯 Ar 气 3 min 以除去溶解  $O_2$ . BPCL 接收量子时间间隔为 0.1 s, 将其记录的 ECL 发光强度对发光时间的积分  $I_{ECL}$  作为 ECL 测定结果. 配合物的相对电致化学发光量子效率以及光致发光(PL)量子效率分别根据公式(1)<sup>[7]</sup>和(2)<sup>[8]</sup>求得:

$$\phi_{ECL} = \phi_{ECL}^\ominus (IQ^\ominus / I^\ominus Q) \quad (1)$$

$$\phi_{PL} = \phi_{PL}^\ominus (IA^\ominus n^2 / I^\ominus A n^{\ominus 2}) \quad (2)$$

其中  $\phi_{ECL}^\ominus$  和  $\phi_{PL}^\ominus$  是标准物  $Ru(bpy)_3^{2+}$  的 ECL 及 PL 量子效率, 分别看作 0.05<sup>[2]</sup> 和 0.028<sup>[7]</sup>; 在公式(1)中,  $I$  与  $I^\ominus$  分别是 Ru(II)- $C_2O_4^{2-}$  体系中待测配合物与  $Ru(bpy)_3^{2+}$  溶液的 ECL 积分强度;  $Q$  与  $Q^\ominus$  分别是二者在循环伏安正向扫描过程中电极表面通过的电量. 在公式(2)中,  $I$  与  $I^\ominus$  分别是待测配合物与  $Ru(bpy)_3^{2+}$  溶液的 PL 强度;  $A$  与  $A^\ominus$  分别是二者在激发波长下的吸光度;  $n$  与  $n^\ominus$  分别是二者折光率.

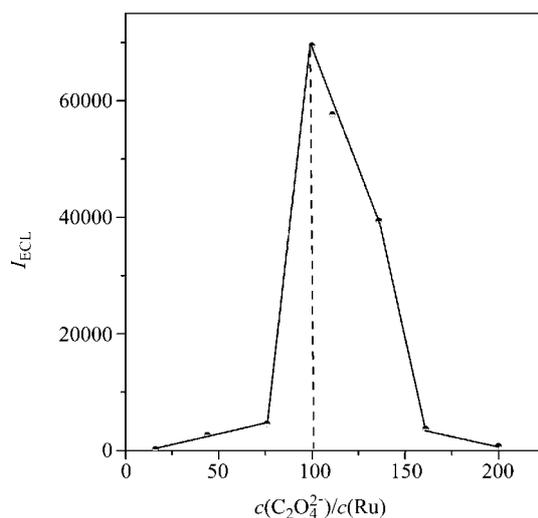


图 2  $C_2O_4^{2-}$  浓度变化对配合物 2 的 ECL 强度的影响

Figure 2 The effect of changes in  $C_2O_4^{2-}$  concentrations on ECL intensities of 2

## 2 结果与讨论

配合物 1~3, 5 和 6 在扫描范围内的循环伏安(CV)行为比较相似, 在  $E=1.1$  V 附近呈现一对明显的氧化还原峰, 氧化峰电流与还原峰电流的比值  $I_{pa}/I_{pc} \approx 1$ , 峰电位差  $\Delta E_p$  为  $(70 \pm 10)$  mV, 归属为 Ru(II)/(III) 电对单电子转移的可逆氧化还原反应. 本文以 2 为例给出配合物 CV 图(图 3). 配合物 4 除 Ru(II)/(III) 的可逆氧化还原电对外(图 4 中  $p1, p1'$ ), 在  $E=0.88$  V 处出现新的氧化峰, 归属于酚羟基在电极表面的不可逆氧化反应(图 4 中  $p2$ ). 在 ECL 过程中, 当体系中仅含  $c(C_2O_4^{2-})=50$  mmol/L 时, 在 1.2 V 左右  $C_2O_4^{2-}$  发生不可逆的氧化还原

反应, 此时体系无 ECL 现象; 再向体系中加入  $c[\text{Ru(II)}]=0.5 \text{ mmol/L}$ , 1.2 V 处氧化峰电流  $I_{pa}$  增强, 氧化峰电位  $E_{pa}$  负移至 1.05 V. 回扫过程中的还原峰电流  $I_{pc}$  相对较小, 还原峰电位  $E_{pc}$  负移至 0.9 V, 说明此时  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  在电极表面反应的不可逆程度增加. 改变扫速  $v$ , 得到氧化电流  $I_{pa} \sim v^{1/2}$  的关系为一直线, 以配合物 2 为例示于图 5 中, 说明此时电极反应受扩散控制. 当  $\text{Ru(II)-C}_2\text{O}_4^{2-}$  体系产生氧化电流时, 在 BPCL 上可观察到 ECL 信号(图 6),  $I_{\text{ECL}}$  随着氧化电流  $I_p$  的增大而增强.

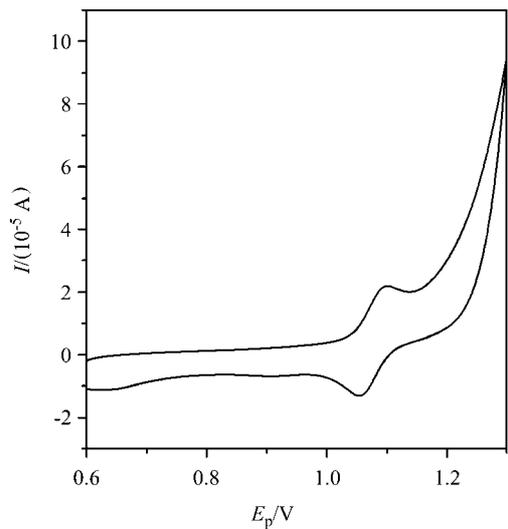


图 3 配合物 2 的循环伏安图  
Figure 3 Cyclic voltammogram for 2

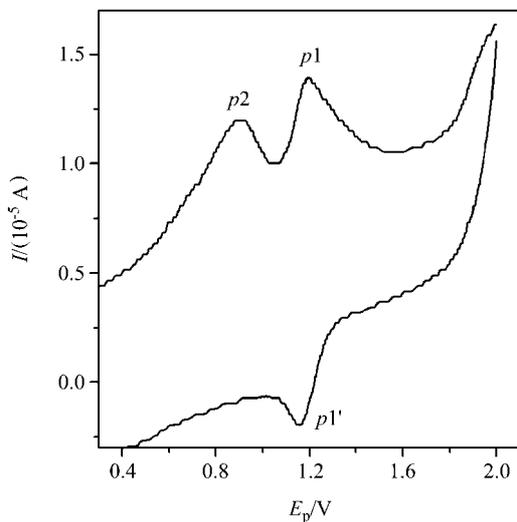


图 4 配合物 4 的循环伏安图  
Figure 4 Cyclic voltammogram for 4

根据 Vander<sup>[9]</sup>报道的  $\text{Ru(II)-C}_2\text{O}_4^{2-}$  体系 ECL 发光机理, 推测本文研究的  $\text{Ru(II)}$  配合物的电致化学发光机理为方程(1)~(5)所示的  $\text{Ru(II)}$  配合物催化  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的氧化过程:

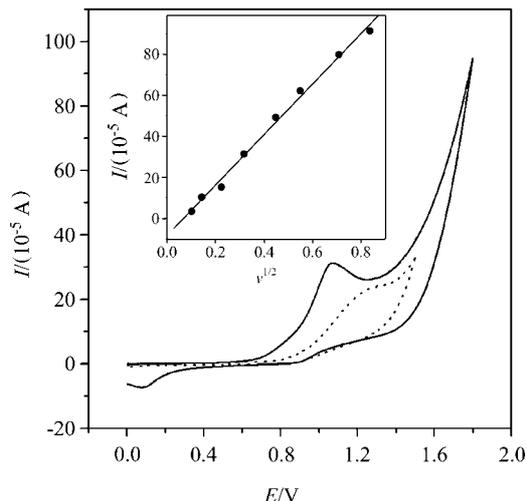


图 5 pH=6.9 的溶液循环伏安图: 50 mmol/L  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 0.2 \text{ mol/L KNO}_3$  (虚线); 50 mmol/L  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 0.2 \text{ mol/L KNO}_3 + 0.5 \text{ mmol/L 2}$  (实线)

插图为催化峰电流  $I_p$  与  $v^{1/2}$  的关系

Figure 5 Cyclic voltammograms of solutions at pH=6.9 containing 50 mmol/L  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 0.2 \text{ mol/L KNO}_3$  (dashed line); 50 mmol/L  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 0.2 \text{ mol/L KNO}_3 + 0.5 \text{ mmol/L 2}$  (solid line)

The inset is the relationship between the catalytic current  $I_p$  and  $v^{1/2}$

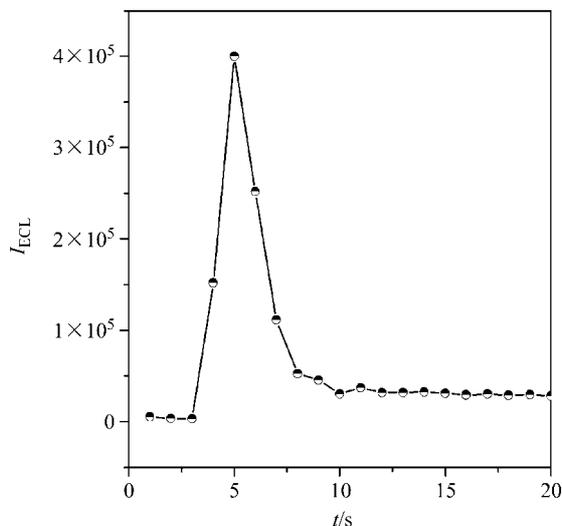
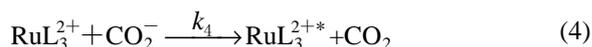


图 6 pH=6.9 的溶液(50 mmol/L  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 0.2 \text{ mol/L KNO}_3 + 0.5 \text{ mmol/L 2}$ ) ECL 信号强度随时间的变化

Figure 6 The evolution of ECL signal intensities for a solution at pH = 6.9 (50 mmol/L  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 0.2 \text{ mol/L KNO}_3 + 0.5 \text{ mmol/L 2}$ ) with time





采用似稳态法分析 ECL 反应动力学, 得到  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  在电极表面的催化电流强度  $I_p$  与 ECL 发光强度  $I_{\text{ECL}}$  应存在以下关系:

$$\log I_{\text{ECL}} = \log \alpha + 2 \log I_p$$

在本实验中得到  $\log I_{\text{ECL}}$  与  $\log I_p$  的关系为一条斜率为 1.92 的直线, 说明该体系的 ECL 发光机理与上述步骤符合较好. 实验测得的配合物 1~6 的光致发光量子效率  $\phi_{\text{PL}}$  和电致化学发光量子效率  $\phi_{\text{ECL}}$  结果列于表 1 中.

表 1 配合物 1~6 的  $\phi_{\text{PL}}$  和  $\phi_{\text{ECL}}$

Table 1 Values of  $\phi_{\text{PL}}$  and  $\phi_{\text{ECL}}$  for complexes 1~6

Complex	1	2	3	4	5	6
$\phi_{\text{PL}} \times 10^{2[5,6]}$	2.8	2.2	1.2	2.3	1.3	0.6
$\phi_{\text{ECL}} \times 10^2$	5.0	5.1	$5.1 \times 10^{-3}$	0.3	5.1	$3.3 \times 10^{-3}$

比较分析各配合物的发光效率, 得到以下结论:

1.  $\phi_{\text{ECL}}(\mathbf{2}) \approx \phi_{\text{ECL}}(\mathbf{5}) \approx \phi_{\text{ECL}}(\mathbf{1}) > \phi_{\text{ECL}}(\mathbf{4}) > \phi_{\text{ECL}}(\mathbf{3}) > \phi_{\text{ECL}}(\mathbf{6})$ . 以上结果说明: (1) 当配体为  $\text{L}^1$  时,  $\text{Ru}(\text{II})$  配合物 (配合物 2 和 5) 的  $\phi_{\text{ECL}}$  较标准物  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  稍有增强, 而辅助配体 bpy 或 phen 的变化则对  $\phi_{\text{ECL}}$  几乎无影响 (配合物 2 和 5 及配合物 3 和 6 比较); (2) 当配合物含分子内酚羟基时, 该配合物的  $\phi_{\text{ECL}}$  较低 (配合物 3, 4 和 6). Richter 等<sup>[10,11]</sup> 发现当在  $\text{Ru}(\text{II})\text{ECL}$  体系中加入酚类物质时, 酚类物质被电化学氧化为醌基后会对  $\text{Ru}(\text{II})$  的 ECL 产生淬灭作用. 当苯酚作为 ECL 淬灭剂 (quencher, qu) 时,  $c(\text{qu})/c(\text{Ru}) \approx 100$  时能观察到淬灭现象,  $c(\text{qu})/c(\text{Ru}) \approx 2000$  时 ECL 基本被淬灭; 在 Zu 等<sup>[12]</sup> 的报道中, 当共反应物 (Coreactant, Co) 浓度相对较低 [ $c(\text{Co})/c(\text{Ru}) < 5$ ] 时淬灭最有效. 而本文中  $c(\text{qu})/c(\text{Ru}) \approx 1$ ,  $c(\text{Co})/c(\text{Ru}) \approx 100$  时,  $\phi_{\text{ECL}}(\mathbf{4})$  为  $\phi_{\text{ECL}}(\mathbf{2})$  的 6%,  $\phi_{\text{ECL}}(\mathbf{3})$  为  $\phi_{\text{ECL}}(\mathbf{2})$  的 0.1%,  $\phi_{\text{ECL}}(\mathbf{6})$  为  $\phi_{\text{ECL}}(\mathbf{5})$  的 0.06%. 这说明相对体系外加酚类物质, 分子内羟基能够更有效地淬灭 ECL. (3) 配体  $\text{L}^2$  与  $\text{L}^3$  均含分子内羟基, 但  $\text{L}^2$  的淬灭作用更明显 (配合物 3, 4 和 6 比较). 在电生醌基的氧化过程中, 配合物 3 和 6 的酚羟基与  $\text{Ru}(\text{II})$  几乎同时被氧化, CV 图中表现两氧化峰重叠程度非常大. 而 4 的二个氧化峰可完全分开. 由于在 ECL 产生激发态分子  $\text{Ru}(\text{II})^*$  的过程中, 电极表面的电子转移为速控步<sup>[9]</sup>, 因此, 3 和 6 的电生醌基便会对几乎同时生成  $\text{Ru}(\text{II})^*$  分子产生更有效的淬灭作用.

2. 与配合物 1~6 的 PL 量子效率相比较 [ $\phi_{\text{PL}}(\mathbf{1}) > \phi_{\text{PL}}(\mathbf{2}) > \phi_{\text{PL}}(\mathbf{4}) > \phi_{\text{PL}}(\mathbf{5}) > \phi_{\text{PL}}(\mathbf{3}) > \phi_{\text{PL}}(\mathbf{6})$ ], 得出结论: 具

有较高  $\phi_{\text{PL}}$  的配合物其  $\phi_{\text{ECL}}$  不一定高 (如配合物 3 和 6 比较). 这是由于尽管 PL 与 ECL 的发光机理都是激发态的分子退激回基态时多余的能量以光子的形式释放的过程, 但由于二者产生激发态  $\text{Ru}(\text{II})^*$  分子的过程和影响因素都不尽相同, 造成了配合物  $\phi_{\text{ECL}}$  与  $\phi_{\text{PL}}$  大小顺序的差别. 该实验结果与 Roovers<sup>[4]</sup> 等人报道一致.

### 3 结论

实验研究了 5 个结构相关的配合物的电化学以及电致化学发光性质, 在最佳的实验条件下得到配合物 1~6 的  $\phi_{\text{ECL}}$ . 结果证明, 配体  $\text{L}^1$  对  $\phi_{\text{ECL}}$  稍有增强, 且配体所含的羧基官能团以及配合物本身较高的 ECL 发光效率使  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}^1]^{2+}$  以及  $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{L}^1]^{2+}$  在 ECL 固相膜<sup>[13]</sup> 有良好的发展前景; 而由于  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}^2]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{L}^2]^{2+}$  配合物分子内酚羟基与  $\text{Ru}(\text{II})$  氧化电位较接近使其配体较  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}^3]^{2+}$  对 ECL 的淬灭作用更有效; 辅助配体的变化对  $\phi_{\text{ECL}}$  的影响不大, 与光致发光的结果吻合.

### References

- Chen, X.; Jia, L.; Sato, M. *Acta Chim. Sinica* **1998**, *56*, 238 (in Chinese). (陈曦, 贾丽, 佐藤昌宪, 化学学报, **1998**, *56*, 238.)
- Richter, M. M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003.
- Li, F.; Lin, X.-Q.; Cui, H. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 281 (in Chinese). (李凤, 林祥钦, 崔化, 化学学报, **2002**, *60*, 281.)
- Zhou, M.; Robertson, G. P.; Roovers, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8317.
- Bai, G. Y.; Wang, K. Z.; Duan, Z. M.; Gao, L. H. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 2011.
- Dong, B. *Ph.D. Dissertation*, Beijing Normal University, Beijing, **2003** (in Chinese). (董彬, 博士论文, 北京师范大学, 北京, **2003**.)
- Archer, R. D.; Chen, H.; Thompson, L. C. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2089.
- Caspar, J. V.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583.
- Malins, C.; Vandeloise, R.; Walton, D.; Vander, D. E. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5063.
- McCall, J.; Alexander, C.; Richter, M. M. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2523.
- McCall, J.; Richter, M. M. *Analyst* **2000**, *125*, 545.
- Zheng, H. Z.; Zu, Y. B. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16047.
- Zhao, L.; Tao, Y.; Chen, X. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 320 (in Chinese). (赵丽, 陶颖, 陈曦, 化学学报, **2006**, *64*, 320.)