[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201112222

www.whxb.pku.edu.cn

铱配合物在磷光化学传感器中的应用

郭远辉 梅群波* 颜 芳 王玲霞 翁洁娜 张 彬 黄 维*

(有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210046)

摘要: 由于在生物领域和物联网领域的广泛应用, 化学传感器在近期发展迅速. 相比于纯有机分子的荧光化学传感器, 基于重金属配合物的磷光化学传感器由于发光寿命长, 斯托克斯位移大等优点越来越引起人们的广泛关注. 重金属铱配合物三线态寿命短, 发光效率高而且配合物的发射波长容易受配体的改变而发生变化, 因此成为最好的磷光传感器材料之一. 本文介绍了铱配合物在磷光化学传感器领域中的应用, 具体包括: 阳离子传感器、阴离子传感器、氧分子传感器、氨基酸传感器、pH传感器等, 并指出了相比于其它磷光化学传感器, 基于铱配合物的磷光化学传感器的优势以及目前所存在的问题, 最后, 对基于铱配合物的磷光化学传感器的研究和发展方向进行了展望.

关键词: 化学传感器; 离子型铱配合物; 中性铱配合物; 磷光; 能量传递

中图分类号: O644

Application of Iridium(III) Complexes in Phosphorescent Chemosensors

GUO Yuan-Hui MEI Qun-Bo* YAN Fang WANG Ling-Xia
WENG Jie-Na ZHANG Bin HUANG Wei*

(Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays, and Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210046, P. R. China)

Abstract: Chemosensors have developed quickly because they are widely used in biology. Compared to organic fluorescent chemosensors, phosphorescent chemosensors based on heavy metal complexes have attracted great attention because of distinctive merits such as relatively long lifetimes and significant Stokes shifts. Iridium complexes had been successfully used as phosphorescent chemosensors because of their relatively short excited state lifetime, high photoluminescence efficiency, and wide range emission colors that can be tuned by the coordinated ligands. In this review, we have summarized the applications of iridium complexes in cation, anion, oxygen, amino acid, and pH sensors. Furthermore, the advantages and disadvantages of these chemosensors have been compared to others. Finally, some prospects for future study are proposed.

Key Words: Chemosensor; Charged iridium complex; Neutral iridium complex; Phosphorescence; Energy transfer

1 引言

化学传感器是指对各种化学物质敏感并能将

其浓度和种类转换为电信号进行检测的仪器, 其必须具有对待测化学物质的分子结构或形态选择性

Received: October 10, 2011; Revised: December 14, 2011; Published on Web: December 22, 2011.

*Corresponding authors. MEI Qun-Bo, Email: iamqbmei@njupt.edu.cn. HUANG Wei, Email: iamwhuang@njupt.edu.cn; Tel: +86-25-85866396.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB930601), National Natural Science Foundation of China (50803027, 50903001, 20905038), and Natural Science Fund for Colleges and Universities in Jiangsu Province, China (08KJD430020).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2009CB930601), 国家自然科学基金(50803027, 50903001, 20905038)及江苏省高校自然科学基金面上项目(08KJD430020)资助

俘获的功能(接受器功能)和将俘获的化学变量有效转换为电信号输出的功能(转换器功能). 这些传感器体积小、携带方便、费用低, 而且可以在苛刻的条件下使用. 当不同量的化学物质加入到体系后, 可以得到放大了很多倍的输出信号, 根据输出信号推断出化学物质的种类和浓度. 研究者根据某些化学反应的反应条件和某些功能团在待检测物质存在下被功能化而制得了各类化学传感器.^{1,2} 按照被检测物质分类, 可以分为: 气体传感器、湿度传感器、离子传感器和生物传感器等, 传感器接收这些信号可以将其转换为其它信号输出, 这些信号包括: 荧光发射、紫外吸收、体系颜色、电化学等.³⁻⁶ 化学传感器按检测的信号可以分为: 光学传感器、电化学传感器、温度敏感化学传感器等.

光敏感材料与待检测物质接触后, 它们之间的化学反应会引起光信号的变化, 能感知这类光信号变化的传感器称为光学传感器. 由于输出的光信号易于辨别, 光学传感器已经被成功应用于对不同气体、氨基酸、离子的传感. 按照发光时的能级跃迁方式, 可分为基于纯有机小分子的荧光化学传感器和基于重金属配合物的磷光化学传感器, 相比于荧光化学传感器, 基于重金属配合物(如铱(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)、钌(Ru)等)磷光化学传感器由于发光寿命长, 斯托克斯位移大, 而且不容易受背景的干扰, 灵敏度高, 越来越引起人们的关注.⁷⁻⁹ 人们可以通过改变配合物中配体的结构和中心重金属离子的种类来改变配合物的光物理和电化学性质, 使得设计这些传感器更加简单. 磷光重金属配合物的激发态性质非常复杂, 通常将对某些待检测物质具有特异性识别能力的功能团引入到配体结构中而制得性能良好的化学传感器.

相比于其他重金属配合物, 铱配合物由于其三线态寿命短, 有较好的磷光性能, 成为研究最多的重金属配合物, 这是由于铱的原子序数较大, 可使配合物产生很强的自旋轨道耦合, 有利于磷光发射, 而且铱金属离子中的 d 轨道分裂较大, 避免与配合物的金属与配体之间的能量传递(MLCT)态相互作用而降低磷光发射效率.^{10,11} 相比于 Ru、Os 等配合物的激发态仅限制在 MLCT 态,¹²⁻¹⁵ 铱配合物的激发态包括 MLCT 态, 配体与配体之间的能量传递(LLCT)态和配体内部的能量传递(ILCT)态等,¹⁶⁻¹⁸ 使得重金属铱配合物的发射波长、强度以及电化学性能会随着环境和功能团的改变而发生的变化更加

明显, 这些性能使得重金属铱配合物被广泛使用于制备多响应的磷光化学传感器. 下面我们主要介绍基于重金属铱配合物的各种不同的传感器.

2 基于重金属铱配合物的传感器

2.1 阳离子传感器

金属阳离子在生活和环境中的地位非常明显,¹⁹⁻²¹ 金属元素是人体组成的必需元素, 某些金属离子在细胞分裂过程中起促进调节的作用, 比如 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等离子在日常生活中对神经传递和肌肉收缩等活动起着非常重要的作用. 而一些离子对环境和生物体存在危害性, 如 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等, 因此越来越多的人开始关注对这些阳离子的检测方法(如图1所示).^{22,23}

Ho 等²⁴ 合成了铱配合物 **1**, 借助辅助配体上的氮原子与 Pb^{2+} 的络合作用, 使得络合 Pb^{2+} 后配合物的发光发生红移而且强度降低, 这是由于 Pb^{2+} 离子的加入使得配体与配合物中心铱之间能量转移增加.

二吡啶甲基胺及其衍生物通常作为检测基团用于阳离子传感器中, 研究者通过改变发光基团以及发光基团与检测基团的共轭程度, 已经将这类材料广泛使用到 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子的检测中.²⁵⁻²⁷ Araya 等²⁸ 在铱配合物的辅助配体上引入二吡啶甲基胺作为阳离子的检测基团, 在配合物 **2** 的乙腈溶液中加入 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 后, 溶液的发光发生了不同的变化, 当加入 Ni^{2+} 后, 溶液的光完全淬灭; 当加入 Cd^{2+} 后, 溶液原来的发光完全淬灭, 但是有微弱的蓝移现象; 然而, 当 Zn^{2+} 加入后, 溶液的发光强度没有变化, 最大发射波长由原来的 640 nm 蓝移到 610 nm, 这是由于二吡啶甲基胺上的氮原子与金属络合后, 降低了其对铱配合物的给电子能力, 进而降低了配合物的 HOMO 能级, 从而使配合物的发光蓝移. Zhao 等²⁹ 合成了辅助配体含有二吡啶甲基胺衍生物的铱配合物 **3-6**, 不同官能团修饰的铱配合物对离子有不同的响应, 往配合物 **3** 中加入 Zn^{2+} , 配合物的发射增强, 配合物 **4** 不仅对 Zn^{2+} 有响应, 而且对 Hg^{2+} 也有响应, 往配合物 **5** 中加入 Cu^{2+} 后, 荧光先增强然后淬灭, 当往配合物 **6** 中加入 Cu^{2+} 后配合物的发光只是增强. 这是由于金属阳离子与铱配合物键合后, 配合物的激发态发生改变.

冠醚或者冠杂醚能够与阳离子很好地络合, 将这类冠醚或者杂冠醚引入到重金属配合物中, 并且通过改变冠醚环的大小, 或者冠杂醚上杂原子的类

图1 铱配合物用于阳离子传感器

Fig.1 Application of iridium complexes in chemosensors for cations

型,得到了一系列基于重金属配合物的阳离子磷光传感器,³⁰⁻³²当阳离子加入后,冠醚只与溶剂中的阳离子络合,排除了阴离子的干扰,金属阳离子的加入会改变配合物金属中心与配体的电子云分布,进而改变配合物的光物理性质.配合物**7**³³、**8**³⁴都是辅助配体含有冠醚或者杂冠醚的离子型铈配合物.由于冠醚的结构不同,配合物**7**、**8**能检测的离子类型也不同,当Ba²⁺加入后配合物**7**的发光显著增强,当Ag⁺加入后配合物**8**的发光也是显著增强,这是由于当辅助配体上的冠醚或者杂冠醚与阳离子结合后,辅助配体上的氮原子的供电子能力下降.往配合物**9**³⁵中加入Ca²⁺后,体系的发光明显蓝移且增强,通过理论计算发现,这是由于激发态从ILCT态转化为LLCT态.铈配合物**10**和**11**是在主配体上含有冠醚基团,与相同冠醚取代在辅助配体的配合物**9**相比,检测效果完全不同,配合物**10**和**11**本身没有发光现象,这是由于冠醚中的氮原子到铈中心的分子内的电荷转移导致发光淬灭,当往配合物**10**和**11**³⁶中加入Mg²⁺后,配合物**10**发光增强,而配合物**11**的发光基本没有影响,这是由于配合物**10**与Mg²⁺络合后,抑制了分子内氮原子到铈中心的电荷转移,而配合物**11**存在空间位阻效应,不能与Mg²⁺络合.

Hg²⁺作为软酸能够与作为软碱的硫原子作用,将硫原子引入到铈配合物,利用硫原子与Hg²⁺的相互作用可以改变配合物的光物理性能和电化学性能,这样就能够实现对Hg²⁺的高灵敏度、高选择性检测.铈配合物**12**³⁷的主配体中含有硫原子,加入汞离子后,配合物的发射明显地蓝移,溶液颜色也由橙色变为黄绿色,铈配合物**13**³⁸的发射却只是出现单纯的减弱,溶液发射由红色变为黄色,通过理论计算发现,铈配合物**13**上的硫原子的电正性比配合物**12**的强,当配合物与汞离子反应后,电荷分布明显不同,使得两者对汞离子传感现象不同.基于配合物**12**和**13**对汞离子的响应现象,共轭聚合物**14**实现了对Hg²⁺的比率法检测,³⁹这是由于汞离子的加入导致配合物受体磷光淬灭,改变了聚苄主体到配合物客体的能量转移. Yang等⁴⁰对检测的机理进行了更进一步的探讨,根据软硬酸碱理论, Hg²⁺加入到配合物**15**中后,配合物被解开,通过质谱分析发现,形成的空轨道与乙腈配位,生成配合物**15'**,配合物的发光很弱,从而得到对Hg²⁺的“turn-off”型传感器.

基于铈配合物阳离子传感器是研究最早且研

究最成熟的磷光传感器,目前已经成功实现对多种离子的高灵敏度和高选择性的检测,铈配合物拥有大的斯托克斯位移,使得检测时可以容易分辨激发和发射,而且铈配合物拥有长的发光寿命,可以使用时间分辨技术与背景荧光信号相区分来提高检测的性噪比.但是,这类传感器还是有需要改进的地方,比如当将这类传感器应用到水体检测的时候需要这类传感器有良好的水溶性,但是有关这类传感器的报告还是比较少,因此在未来的研究中,设计和实现一些水溶性阳离子磷光传感器尤为重要.

2.2 阴离子传感器

相比于金属阳离子,阴离子在生物体和环境中也相当重要,比如F⁻在牙科和治疗骨质疏松症中的广泛应用, CN⁻在采矿和电镀中的使用及其对生物体 and 环境的毒害作用, Cl⁻的含量等对生物体的某些生理功能也有影响,对这些阴离子的检测越来越引起人们的广泛关注(如图2所示).⁴¹⁻⁴³

目前对F⁻的检测大致可以分为两种,第一种是利用氢键作用, F⁻是弱酸根,可以与配合物中裸露的氢质子结合,进而改变配合物的光学性能,但是CH₃COO⁻、H₂PO₄⁻等也是弱酸根,这使得制的F⁻传感器的选择性不高,而且这类传感器的性能受体系酸碱度的影响很大. Zhao等⁴⁴合成离子型铈配合物**16-18**, F⁻、H₂PO₄⁻、CH₃COO⁻的加入会使配合物的光学性能发生改变,研究者通过对比加入F⁻后配合物的光谱与辅助配体上氢被乙基取代后的光谱,证明了引起配合物光谱变化的原因是辅助配体上的氢被质子化. Lo等⁴⁵合成了一系列辅助配体上含有取代硫脲铈配合物**19-21**, F⁻、CH₃COO⁻、H₂PO₄⁻的加入使得溶液的发射强度降低,相比于F⁻、H₂PO₄⁻,这类酰胺基团对CH₃COO⁻的络合能力最好.第二种是利用路易斯酸碱相互作用,例如F⁻对硼原子有强的亲和力, You等⁴⁶合成了配合物**22**,当加入F⁻后,配合物的发射光谱发生明显的变化,先是逐渐淬灭,后来又逐渐增强,并且发生明显的红移,溶液颜色也由原来的绿色变为黄色, Zhao等⁴⁷也合成了主配体含有三芳基硼的重金属铈配合物**23**,加入F⁻后,铈配合物的发射被完全淬灭,得到了一种对于F⁻的高选择、高灵敏的“turn-off”型传感器.之后,他们对该工作做了更深入的研究,^{48,49}合成了含有咪唑单元的两种寡聚物(主链和侧链型)作为能量的给体,与配体含有三苯基硼的二氯桥反应,得到了两种离子型铈配合物**24**、**25**,并研究了这两种化合物对F⁻的响

图2 铱配合物用于阴离子传感器

Fig.2 Application of iridium complexes in chemosensors for anions

应. 随着 F^- 的加入, 配合物的能量传递过程发生改变, 使得铈配合物的特征发射强度逐渐降低, 而辅助配体的蓝光发射逐渐升高, 相对于侧链型铈配合物**25**, 主链型铈配合物**24**作为比率型传感器的检测性能更好, 这是由于在主链型铈配合物中, 铈配合物到咪唑衍生物的能量传递现象更加明显.

Goodall等⁵⁰比较了三种基于三联吡啶的重金属铈配合物**26–28**的发光性能, 发现对位异构的配合物**28**的量子效率低, 且磷光寿命短, 这是由于 N -甲基吡啶上氮与三联吡啶的直接共轭使配体更加缺电子, 进而使MLCT态的能级降低, 当 Cl^- 加入到配合物**28**后, Cl^- 与 N -甲基吡啶上的氮作用, 使得配合物的发光红移而且发射强度降低. Freys等⁵¹合成了辅助配体为咪唑的重金属铈配合物**29**, 该配合物能与苯甲酸衍生物1:1络合, 生成含有苯甲酸的盐, 使得溶液的发光逐渐淬灭, 这是由于苯甲酸的加入使得MLCT态淬灭.

Lou等⁵²合成了离子型铈配合物**30**, 比较了配合物与该配合物的辅助配体作为 CN^- 的传感器的性能, 当 CN^- 加入后配合物**30**的颜色由粉红变为无色, 而且溶液的荧光发射在520 nm处有新峰产生, 同时, 配合物的电化学性能也发生了改变, 相比于配合物的辅助配体, 配合物**30**的荧光变化更加明显, 而且响应时间更加短.

次氯酸根是由双氧水和氯气产生的, 它具有杀菌功能, 但是过量的 ClO^- 会对生物体有危害, 可能会引起癌症和动脉硬化等疾病. Zhao等⁵³合成了辅助配体含有醛肟($-C=N-OH$)基团的离子型铈配合物**31**, 当加入 ClO^- 后, 体系的发射明显增强, 配合物**31'**生成, 该传感器抗干扰性能良好, 而且配合物**31'**对pH值响应良好, 随着体系pH值的升高, 配合物的羧基逐渐被质子化使得配合物的发射增强.

目前重金属铈配合物已广泛应用于阴离子传感器, 但是相比于阳离子传感器, 基于重金属铈配合物的阴离子传感器能检测的离子种类还是较少. 而且目前大部分铈配合物对阴离子的选择性不高, 这要求我们根据这些阴离子的特性研究出选择性和灵敏度更高的阴离子传感器.

2.3 氨基酸传感器

在生物体内氨基酸扮演着非常重要的角色, 某些氨基酸的过多或者缺失都会引起疾病, 比如人体内如果半胱氨酸含量不正常, 会引起皮肤病变和肝功能混乱, 而高半胱氨酸是引起老年痴呆症和心血

管疾病的原因之一,^{54,55} 因此, 在生命科学研究领域, 对这些氨基酸的定性及定量检测非常重要(如图3所示).

在发光基团上引入甲酰基, 利用甲酰基与半胱氨酸和高半胱氨酸的闭环反应可以得到对这两种氨基酸的传感器.^{56,57} 2007年Chen等⁵⁸合成了主配体含有甲酰基的中性铈配合物**32**, 通过对滴定前后配合物的核磁测试发现加入半胱氨酸和高半胱氨酸后, 甲酰基与它们发生了闭环反应, 高半胱氨酸加入后, 铈配合物的发射发生了蓝移, 而且发射强度明显增强, 但是半胱氨酸的加入却使得荧光淬灭, 通过理论计算发现, 这是由于半胱氨酸的加入使得配合物的MLCT激发态与生成的噻唑烷之间发生了电荷转移. 2010年, 他们⁵⁹将联吡啶作为辅助配体, 得到离子型铈配合物**33**, 虽然检测机理类似, 但是检测结果却完全不同, 该配合物对半胱氨酸和高半胱氨酸的响应结果类似, 都是红移而且增强, 实现了对这两种氨基酸的比率识别, 将中性配合物改为离子型配合物, 使得配合物的水溶性增加, 成功将检测前后的物质运用到生物标记中.

Zn^{2+} 与核苷酸有良好的络合能力, Kwon等⁶⁰借助锌离子与核苷酸的络合能力得到了一种对核苷酸有响应的化学传感, 实现了对核苷酸的高灵敏、高选择的检测, 当往体系中加入核苷酸后, 铈配合物与咪唑衍生物形成给受体集合体系, 它们之间发生有效能量传递, 使得体系的发射增强.

双键与硫醇基团在室温下容易发生烯硫加成反应, 该反应条件温和, 产率高, 一直是检测含硫基团氨基酸的方法之一.^{61,62} Zhao等⁶³用羟醛缩合合成了含双键的联吡啶的衍生物, 作为辅助配体来解离苯基吡啶的二氯桥后得到铈配合物**34**, 当半胱氨酸加入后, 配合物的紫外和荧光都发生了明显的变化, 配合物的荧光明显增强, 该传感器对高半胱氨酸也有响应, 但是荧光增强现象没有半胱氨酸明显, 这是由于配合物的激发态由ILCT态变为LLCT/MLCT态.

离子型重金属铈配合物**35**⁶⁴可以作为组氨酸传感器, 当过量组氨酸加入后, 体系的发光强度增加了180倍, 该物质还可以用于蛋白质的染色, 其染色效果与SYPRO Ruby(蛋白质染料)类似, 而且不需要退染色步骤和有机溶剂的参与, 染色在10 min完成. Liu等⁶⁵也做了类似工作, 他们先合成了辅助配体含硫的铈配合物**36**, 当过量的 Hg^{2+} 加入后, 生成

图3 铱配合物用于氨基酸传感器

Fig.3 Application of iridium complexes in chemosensors for amino acids

的物质类似配合物 **35**, 当往里面加入组氨酸后, 发光明显增强, 利用这个现象, 得到了“与(AND)”门和“禁(INHIBIT)”门两种逻辑门。

铱配合物的溶解性能好, 可以通过修饰配体来提高铱配合物在不同溶剂中的溶解性, 对细胞毒性低、生物相容性好, 而且铱配合物的稳定性好, 受溶剂、光、热等的影响小, 利用这些优点, 铱配合物被广泛运用于生物标记。⁶⁶⁻⁶⁸ Lo等⁶⁹合成了主配体含有甲酰基的铱配合物 **37-40**, 利用甲酰基与生物体中分子的氨基反应, L-丙氨酸和抗生素蛋白与这些配合物结合生成了发光的生物共轭物, 这是由于铱配合物的激发态由 ILCT 态变为 MLCT 态, 最近他们加大了主配体的共轭度, 合成了一系列铱配合物 **41-44**,⁷⁰ 将其与牛血清白蛋白反应生成生物共轭体, 并将这些物质应用到细胞成像中, 发现这类物质成像稳定, 成像效果明显。

虽然基于铱配合物的化学传感器用于氨基酸的检测已经发展得很成熟, 但是还是存在缺点, 比如能检测的氨基酸过于单一, 大多是半胱氨酸和高

半胱氨酸, 以后的研究方向将集中在根据其它氨基酸的特性设计更多检测其它氨基酸的传感器。

2.4 氧分子传感器

氧分子是环境中最常见的气体之一, 氧气在日常生活及工农业生产中有着极为重要的地位, 氧不仅与人和动物的生存息息相关, 也与化学、生化反应以及物理现象关系密切, 因此氧分子的检测非常重要, 目前, 已经有一些氧分子检测的方法, 比如某些碳氢聚合物, 但是这些传感器的灵敏度不够高, 容易受外界环境的影响。金属配合物的磷光会被氧分子淬灭, 而且淬灭过程中不会产生和消耗氧气, 因此可以被用来作为氧分子传感器。相比于钌和铂等重金属配合物, 铱配合物被用于氧分子传感器是由于其亮度高, 发光寿命长, 斯托克斯能量转移大而且响应时间短(如图4所示)。在制备氧分子传感器的时候, 由于高量子效率的传感器在分散环境中的灵敏度差, 因此在发展氧分子传感器的过程中允许灵敏度稍差的检测。

Huynh 等⁷¹制得了一系列基于铱配合物 **45**, 铱

图4 铱配合物用于氧分子传感器

Fig.4 Application of iridium complexes in chemosensors for oxygen molecules

配合物 **46** 和 **47** 的氧分子传感器, 在这些传感器中, 基于铱配合物面式-三(2-苯基吡啶)铱(fac-Ir(ppy)₃) (**47**) 的传感器展示良好的灵敏度, 它被氧淬灭灵敏度是八乙基卟吩铂(PtOEP)的 2.7 倍, 是三(4,7-联苯-1,10-邻菲罗啉)氯化钌([Ru(dpp)₃]Cl₂)的 5 倍. Derosa 等⁷²合成了一些列含双键可聚合的铱配合物 **48–51**, 并且对其光物理性能和电化学性能进行了

表征, 化合物 **48** 和 **50** 拥有较长的荧光寿命和较高外量子效率, 因此最有希望将这类物质制备成具备压力传感功能的涂料. 将氧分子传感器应用到生物领域中, 需要配合物的发光高于 650 nm, 这是由于体系中生物分子的发光波长在 550–600 nm 之间, Madina-Castillo 等⁷³设计合成了铱配合物 **52**, 发光波长在 665 nm; 量子效率为(0.58±0.05)%, 磷光寿命

102 μs , 将其用于氧分子的检测灵敏度高, 稳定性好. Borisov 等⁷⁴合成了以香豆素为主配体的铱配合物 **53**、**54**, 并且将其应用到氧分子传感器中. 配合物 **54** 拥有强的发光亮度, 他们将这些配合物固载在聚苯乙烯薄膜上, 在氧气含量从 0% 变化到 100% 时, 磷光逐渐衰减. 相对于其它氧分子传感器, 它不仅灵敏度高, 而且温度对其影响小, 但是该配合物的光稳定性不佳, 使得材料只能应用到短期检测中. Mak 等⁷⁵合成了三环铱配合物 **55**, 与 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 相比, 配合物 **55** 的发射红移, 由于该配合物的发射寿命长, 量子效率高而且溶解性能良好, 将其溶解到乙基纤维素中制得了高灵敏度的氧分子传感器, 使得该材料可能被应用于光纤传感器和微孔反应板中. Toro 等⁷⁶将一系列离子型铱配合物 **56**–**59** 固定到聚苯乙烯、金属和纳米材料中, 得到一系列氧分子传感器, 研究发现将配合物固载到纳米材料中能提高检测的灵敏度, 其中, 将配合物 **57** 固载到 AP200/19 型纳米材料中得到的传感器展现出最佳的灵敏度, 能够检测到浓度小于 10% 的氧分子.

2.5 pH 值传感器

如今, 由于酸碱度在环境、日常生活和人体中的作用非常重要, 比如有些酶只在某些特定的 pH 值下才能显示出催化功能, 实时检测 pH 值已经成

为研究的热点, 到目前为止, 已经有一些对 pH 值有响应的有机小分子已经被报道,^{77–79} 相对于有机小分子, 基于重金属铱配合物的 pH 传感器具有较长的磷光寿命, 斯托克斯位移大, 激发和发射容易分辨等优点, 而且铱配合物有一定的水溶性, 这对检测体系 pH 值非常重要(如图 5 所示).

目前检测 pH 值的化学传感器主要是通过发光基团上引入一些可以质子化的官能团, 比如氨基、羧基、吡啶环等, 这些基团被质子化后, 与发光基团之间的能量传递发生改变, 进而影响分子的光化学性能. 基于 2,2',6',2''-三联吡啶的铱配合物的发光性能很容易受三联吡啶上 4' 号位置的官能团的影响, Licini 等⁸⁰在 4' 号位置引入吡啶环, 制得铱配合物 **60**, 当体系的酸性增强后, 吡啶环被质子化, 使得配合物的激发态由 ILCT 态变为 MLCT 态, 当体系的 pH 值小于 2 的时候体系的发光寿命和发射强度都明显降低. 与配合物 **60** 不同的是, 配合物 **61** 的 4' 号位置引入了苯酚基团, 该配合物也可以用来作为 pH 传感器, 当体系的 pH 值大于 10 时配合物在水溶液中的颜色由淡黄色变为橘黄色, 而且配合物在 468 nm 处有新的吸收带产生. 配合物 **62**⁸¹ 质子化前后的现象与配合物 **60** 和 **61** 的类似.

Aoki 等⁸²合成了一些列三环金属化铱配合物

图 5 铱配合物用于 pH 传感器

Fig.5 Application of iridium complexes in chemosensors for pH

63, 在不同 pH 值下实现了铱配合物发光颜色从绿光到红光的改变, 在 pH=4 时体系的发光在 531 nm 处, 而且强度较弱, 随着体系的 pH 值变大, 发光由原来的绿光变成红光, 而且发射强度增加. Goldstein 等⁸³合成了一系列以三联吡啶为配体的水溶性铱配合物, 这些配合物在不同溶剂中的吸收光谱不同, 呈现了较强的溶剂效应, 在这些配合物中配合物 64 可用来作为 pH 传感器, 体系的 pH 值降低后, 配合物 64 上的氨基开始质子化使得配合物的激发态发生改变, 配合物的吸收光谱发生变化.

邻菲罗啉经过修饰后可以得到一系列含有喹啉杂环的邻菲罗啉衍生物, 将这类物质作为辅助配体制得的磷光材料对 pH 值有很好的响应, 而且由于该物质可以与 DNA 结合, 可以将其运用到生物标定中.^{84,85} Chen 等⁸⁶合成了离子型铱配合物 65, 由于辅助配体上裸露的氮原子较多, 该配合物的质子化分三步进行, 使得物质能检测的 pH 值范围增大, 当 pH 值从 2 增加到 12 时, 物质的紫外吸收明显降低.

目前, 基于重金属铱配合物的 pH 传感器已被广泛研究, 但是, 还是存在相关的问题, 比如配合物很难做到完全水溶, 使得测得的 pH 值不是非常准确, 而且 pH 值的检测范围过于狭窄, 发光颜色变化过于单一, 这加大了市场化的难度.

2.6 其它传感器

Liu 等⁸⁷合成了铱配合物 66(如图 6 所示), 发现其对乙腈蒸气有良好的传感性能, 铱配合物 66 在固态下以两种形式存在, 这两种形式的颜色分别为红色和黑色, 当这些固体与乙腈蒸气接触后, 颜色为黑色的固体变为红色, 而且发射明显增强. 通过单晶和理论计算分析发现, 当乙腈蒸气加入后, 配合物的堆积形式发生改变使得配合物在固态下的光学性能发生明显的变化.

图 6 铱配合物用于其它传感器

Fig.6 Application of iridium complex in chemosensors for others

3 结论与展望

由于电致发光领域的迅速发展, 铱配合物被广泛关注,^{88,89} 研究者对铱配合物的结构、电化学性能、光学性能等进行了细致的研究, 并将其运用到其它领域, 比如: 光催化储氢、^{90,91} 太阳能电池、⁹² 电化学电池、⁹³⁻⁹⁶ 化学传感器、电化学发光分析⁹⁷等. 基于铱配合物的化学传感器发展势头迅猛, 但是还是存在相关问题需要改进. (1) 目前铱配合物的发光性能容易受其它环境因素的影响, 比如氧气, 在空气中, 铱配合物的发射强度会随着氧气含量的增加而减弱, 这使得传感器的灵敏度降低而且检测时需要考虑空气中氧气含量, 检测变得麻烦, 因此, 合成一些光学性能受环境影响小的铱配合物尤为重要. (2) 相比于基于纯有机分子的荧光传感器, 基于铱配合物的磷光传感器发展还是不够成熟, 能检测的物质较少, 这是由于基于铱配合物的磷光传感器的设计受铱配合物的合成方法和铱配合物的能量传递方式的限制. 这要求我们对铱配合物的合成方法进行改良. (3) 要将铱配合物的传感器运用到生物体内, 由于其它溶剂对细胞的毒性强, 因此需要铱配合物拥有良好的水溶性, 以后对水溶性铱配合物的研究非常重要, 另一方面, 紫外线对细胞的伤害也非常大, 目前大多数的铱配合物的发射都是靠紫外光激发, 因此需要尽量将铱配合物的最佳激发波长红移, 比如制备发射波长在近红外区的磷光化学传感器.

References

- (1) Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 317.
- (2) Cheng, Y. W.; Yang, Z.; Wei, H.; Wang, Y. Y.; Wei, L. M.; Zhang, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 3127. [程应武, 杨志, 魏浩, 王艳艳, 魏良明, 张亚非. 物理化学学报, **2010**, *26*, 3127.]
- (3) Li, M. J.; Chu, B. W. K.; Zhu, N. Y.; Yam, V. W. W. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 720.
- (4) Amoroso, A. J.; Arthur, R. J.; Coogan, M. P.; Court, J. B.; Moreira, V. F.; Hayes, A. J.; Lloyd, D.; Millet, C.; Pope, S. J. A. *New J. Chem.* **2008**, *7*, 1097.
- (5) Carraway, E. R.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A.; Baeon, J. R. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 337.
- (6) Ge, F.; Cao, R. G.; Zhu, B.; Li, J. J.; Xu, D. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1779. [戈芳, 曹瑞国, 朱斌, 李经建, 徐东升. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1779.]
- (7) Lin, Z. H.; Zhao, Y. G.; Duan, C. Y.; Zhang, B. G.; Bai, Z. P. *Dalton Trans.* **2006**, *30*, 3678.
- (8) Lo, H. S.; Yip, S. K.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. Y.; Yam, V. W. W. *Organometallics* **2006**, *25*, 3537.

- (9) McFarland, S. A.; Finney, N. S. *Chem. Commun.* **2003**, No. 3, 388.
- (10) Yu, X. H.; Ge, G. P.; Zhang, G. L.; Guo, H. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1184. [于晓航, 葛国平, 张国林, 郭海清. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1184.]
- (11) Tong, B.; Mei, Q.; Wang, S.; Fang, Y.; Meng, Y.; Wang, B. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1636.
- (12) Kirgan, R. A.; Sullivan, B. P.; Rillema, D. P. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 45.
- (13) Roundhill, D. M. *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*; Plenum Press: New York, 1994.
- (14) Kumar, A.; Sun, S. S.; Lees, A. J. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 922.
- (15) Cannizzo, A.; Blanco-Rodriguez, A. M.; Nahhas, A. E.; Sebera, J.; Zalis, S.; Chergui, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8967.
- (16) King, K. A.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1589.
- (17) Ayala, N. P.; Flynn, C. M., Jr.; Sacksteder, L.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3837.
- (18) Polson, M.; Fracasso, S.; Bertolasi, V.; Ravaglia, M.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1950.
- (19) Xia, W. S.; Schmehl, R. H.; Li, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5599.
- (20) Valeur, B.; Leray, I. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3.
- (21) Silva, A. P.; Fox, D. B.; Huxley, A. J. M.; Moody, T. S. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 41.
- (22) Frausto da Silva, J. J. R.; Williams, R. J. P. *The Biological Chemistry of the Elements: the Inorganic Chemistry of Life*; Clarendon: Oxford, 1991.
- (23) Gutknecht, J. J. *Membr. Biol.* **1981**, *61*, 61.
- (24) Ho, M. L.; Cheng, Y. M.; Wu, L. C.; Chou, P. T.; Lee, G. H.; Hsu, F. C.; Chi, Y. *Polyhedron* **2007**, *26*, 4886.
- (25) Chen, X. Y.; Shi, J.; Li, Y. M.; Wang, F. L.; Wu, X.; Guo, Q. X.; Liu, L. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4426.
- (26) Xu, Z.; Baek, K. H.; Kim, H. N.; Cui, J.; Qian, X.; Spring, D. R.; Shin, I.; Yoon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 601.
- (27) Xue, L.; Liu, C.; Jiang, H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1655.
- (28) Araya, J. C.; Gajardo, J.; Moya, S. A.; Aguirre, P.; Toupet, L.; Williams, J. A. G.; Escadeillas, M.; LeBozec H.; Guerchais, V. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 21.
- (29) Zhao, N.; Wu, Y. H.; Wen, H. M.; Zhang, X.; Chen, Z. N. *Organometallics* **2009**, *28*, 5603.
- (30) Charbonniere, L. J.; Ziessel, R. F.; Sans, C. A.; Harriman, A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3466.
- (31) Li, C. K.; Lu, X. X.; Wong, K. M. C.; Chan, C. L.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7421.
- (32) Muegge, B. D.; Richter, M. M. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 547.
- (33) Schmitt, M.; Lin, H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9139.
- (34) Lin, H.; Cinar, M. E.; Schmitt, M. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5130.
- (35) Ho, M. L.; Hwang, F. M.; Chen, P. N.; Hu, Y. H.; Cheng, Y. M.; Chen, K. S.; Lee, G. H.; Chi, Y.; Chou, P. T. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 98.
- (36) Brandel, J.; Sairenji, M.; Ichikawa, K.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3958.
- (37) Zhao, Q.; Cao, T. Y.; Li, F. Y.; Li, X. H.; Jing, H.; Yi, T.; Huang, C. H. *Organometallics* **2007**, *26*, 2077.
- (38) Zhao, Q.; Liu, S. J.; Li, F. Y.; Yi, T.; Huang, C. H. *Dalton Trans.* **2008**, *29*, 3836.
- (39) Shi, H. F.; Liu, S. J.; Sun, H. B.; Xu, W. J.; Zhao, Q.; Huang, W. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12158.
- (40) Yang, H.; Qian, J. J.; Li, Z. G.; Li, D. R.; Wu, H. X.; Yang, S. P. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *263*, 1755.
- (41) Beer, P. D.; Gale, P. A. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, *40*, 486.
- (42) Special Issues on Anion Receptors, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240* (1–2).
- (43) Martinez-Mnez, R.; Sancenon, F. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419.
- (44) Zhao, Q.; Liu, S. J.; Shi, M.; Li, F. Y.; Jing, H.; Yi, T.; Huang, C. H. *Organometallics* **2007**, *26*, 5922.
- (45) Lo, K. K. W.; Lau, J. S. Y.; Lo, D. K. K.; Lo, L. T. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4054.
- (46) You, Y.; Park, S. Y. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3820.
- (47) Zhao, Q.; Li, F.; Liu, S.; Yu, M.; Liu, Z.; Yi, T.; Huang, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9256.
- (48) Xu, W.; Liu, S.; Zhao, X.; Sun, S.; Cheng, S.; Ma, T.; Sun, H.; Zhao, Q.; Huang, W. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7125.
- (49) Xu, W.; Liu, S.; Sun, H.; Zhao, X.; Zhao, Q.; Sun, S.; Cheng, S.; Ma, T.; Zhou, L.; Huang, W. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7572.
- (50) Goodall, W.; Williams, J. A. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *17*, 2893.
- (51) Freys, J. C.; Bernardinelli, G.; Wenger, O. S. *Chem. Commun.* **2008**, No. 36, 4267.
- (52) Lou, B.; Chen, Z. Q.; Bian, Z. Q.; Huang, C. H. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 132.
- (53) Zhao, N.; Wu, Y. H.; Wang, R. M.; Shi, L. X.; Chen, Z. N. *Analyst* **2011**, *136*, 2277.
- (54) Shahrokhian, S. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5972.
- (55) Seshadri, S.; Beiser, A.; Selhub, J.; Jacques, P. F.; Rosenberg, I. H.; D'Agostino, R. B.; Wilson, P. W. F. N. *Engl. J. Med.* **2002**, *346*, 476.
- (56) Lin, W.; Long, L.; Yuan, L.; Cao, Z.; Chen, B.; Tan, W. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5577.
- (57) Zhang, X.; Ren, X.; Xu, Q.; Loh, K. P.; Chen, Z. K. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1257.
- (58) Chen, H. L.; Zhao, Q.; Wu, Y. B.; Li, F. Y.; Yang, H.; Yi, T.; Huang, C. H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11075.
- (59) Zhao, Q.; Xiong, L.; Chen, H.; Wu, Y.; Dong, Z.; Zhou, Z.; Li, F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6402.
- (60) Kwon, T. H.; Kim, H. J.; Hong, J. I. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9613.
- (61) Matsumoto, T.; Urano, Y.; Shoda, T.; Kojima, H.; Nagano, T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3375.
- (62) Huo, F. J.; Sun, Y. Q.; Su, J.; Chao, J. B.; Zhi, H. J.; Yin, C. X.

- Org. Lett.* **2009**, *11*, 4918.
- (63) Zhao, N.; Wu, Y. H.; Shi, L. X.; Lin, O. P.; Chen, Z. N. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8288.
- (64) Ma, D. L.; Wong, W. L.; Chung, W. H.; Chan, F. Y.; So, P. K.; Lai, T. S.; Zhou, Z. Y.; Leung, Y. C.; Wong, K. Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 3735.
- (65) Liu, Y.; Li, M.; Zhao, Q.; Wu, H.; Huang, K.; Li, F. *Inorg. Chem.* doi: 10.1021/ic102481x.
- (66) Zhao, Q.; Yu, M.; Shi, L.; Liu, S.; Li, C.; Shi, M.; Zhou, Z.; Huang, C.; Li, F. *Organometallics* **2010**, *29*, 1086.
- (67) Leung, S. K.; Kwok, K. Y.; Zhang, K. Y.; Lo, K. K. W. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4984.
- (68) Zhang, K. Y.; Lo, K. K. W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6011.
- (69) Lo, K. K. W.; Chung, C. K.; Zhu, N. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 475.
- (70) Lee, P. K.; Liu, H. W.; Louie, M. W.; Yiu, S.; M.; Lo, K. K. W. *Dalton Trans.* **2010**, *40*, 2180.
- (71) Huynh, L.; Wang, Z.; Yang, J.; Stoeva, V.; Lough, A.; Mannes, I.; Winnik, M. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4765.
- (72) 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.
- (73) Madina-Castillo, A. L.; Fernandez-Sanchez, J. F.; Klein, C.; Nazeeruddin, M. K.; Segura-Carretero, A.; Fernandez-Gutierrez, A.; Grätzel, M.; Spichiger-Keller, U. E. *Analyst* **2007**, *132*, 929.
- (74) Borisov, M. S.; Klimant, I. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 7051.
- (75) Mak, C. S. K.; Pentlechner, D.; Stich, M.; Wolfbeis, O. S.; Chan, W. K.; Yersin, H. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2173.
- (76) Toro, M. M.; Fernandez-Sanchez, J. F.; Baranoff, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Fernandez-Gutierrez, A. *Talanta* **2010**, *82*, 620.
- (77) Ohmichi, T.; Kawamoto, Y.; Wu, P.; Miyoshi, D.; Karimata, H.; Sugimoto, N. *Biochemistry* **2005**, *44*, 7125.
- (78) Whitaker, J. E.; Haughland, R. P.; Prendergast, F. G. *Anal. Biochem.* **1991**, *194*, 330.
- (79) Lobnik, A.; Oehme, I.; Murkovic, I.; Wolfbeis, O. S. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *376*, 159.
- (80) Licini, M.; Williams, J. A. G. *Chem. Commun.* **1999**, No. 19, 1943.
- (81) Arm, K. J.; Leslie, W.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1222.
- (82) Aoki, S.; Matsuo, Y.; Ogura, S.; Ohwada, H.; Hisamatsu, Y.; Moromizato, S.; Shiro, M.; Kitamura, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 806.
- (83) Goldstein, D. C.; Cheng, Y. Y.; Schmidt, T. W.; Bhandbshade, M.; Thordarson, P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2053.
- (84) Han, M.; Chen, Y. M.; Wang, K. Z. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 970.
- (85) Gill, M. R.; Garcia-Lara, G.; Foster, S. J.; Smythe, C.; Battaglia, G.; Thomas, L. A. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 662.
- (86) Chen, Y.; Zhang, A.; Liu, Y.; Wang, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 1716.
- (87) Liu, Z.; Bian, Z.; Bian, J.; Li, Z.; Nie, D.; Huang, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8025.
- (88) Xiao, L.; Chen, Z.; Qu, B.; Luo, J.; Kong, S.; Gong, Q.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 926.
- (89) Tang, X. Q.; Yu, J. S.; Li, L.; Wang, J.; Jiang, Y. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1012. [唐晓庆, 于军胜, 李璐, 王军, 蒋亚东. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1012.]
- (90) Tinker, L. L.; McDaniel, N. D.; Curtin, P. N. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8723.
- (91) McDaniel, N. D.; Coughlin, F. J.; Tinker, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210.
- (92) Nastasi, F.; Puntriero, F.; Campagna, S. *Chem. Commun.* **2007**, No. 34, 3556.
- (93) He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3535.
- (94) Mydlad, M.; Bizzarri, C.; Hartmann, D.; Sarfert, W.; Schmid, G.; Cola, D. L. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1812.
- (95) Lowry, M. S.; Bernhard, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970.
- (96) He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Wang, R.; Wei, P.; Wang, L.; Qiu, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2123.
- (97) Zapata, F.; Caballero, A.; Espionsa, A.; Tarraga, A.; Moina, P. *Dalton Trans.* **2009**, *20*, 3900.