

噻吩羧酸铜配合物合成与气敏性能研究

胡芮彬*, 龚霄芸, 冯学英, 李如茵, 王秋童, 方子双, 谢宜萱, 殷艳艳#

南开大学滨海学院环境科学与工程系, 天津

收稿日期: 2024年6月1日; 录用日期: 2024年7月9日; 发布日期: 2024年7月18日

摘要

本工作以一水合乙酸铜、3-噻吩丙二酸和1,10-邻菲罗啉为原料, 采用室温挥发法制备了一例噻吩羧酸铜配合物Cu-TMPE。该配合物为一维链状超分子结构, 中心铜离子采取五配位模式, 具有空的配位点, 有利于吸附环境中的气体分子。以Cu-TMPE为敏感材料构建了化学电阻型气体传感器, 并研究了其气敏特性。结果表明, 基于Cu-TMPE的气体传感器在室温下对氨气显示了良好的响应特性。

关键词

铜, 配合物, 气体传感器, 氨气

Synthesis and Gas Sensing Performance of Copper-Containing Thiophene Carboxylic Acid Complex

Ruibin Hu*, Xiaoyun Gong, Xueying Feng, Ruyin Li, Qiutong Wang, Zishuang Fang, Yixuan Xie, Yanyan Yin#

Department of Environmental Science and Engineering, Binhai College, Nankai University, Tianjin

Received: Jun. 1st, 2024; accepted: Jul. 9th, 2024; published: Jul. 18th, 2024

Abstract

This work reported a copper-containing thiophene carboxylic acid complex Cu-TMPE using copper acetate monohydrate, 3-thiophene malonic acid, and 1,10-phenanthroline as raw materials based on a room-temperature volatilization method. The complex molecule has a one-dimensional

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 胡芮彬, 龚霄芸, 冯学英, 李如茵, 王秋童, 方子双, 谢宜萱, 殷艳艳. 噻吩羧酸铜配合物合成与气敏性能研究[J]. 传感器技术与应用, 2024, 12(4): 654-659. DOI: 10.12677/jsta.2024.124071

chain-like structure, and the central copper ion adopts a five-coordinated mode, with empty coordination sites, which is conducive to adsorbing small gas molecules from the environment. An impedance-type gas sensor was constructed using Cu-TMPE as a sensitive material, and its gas sensing characteristics were tested and studied. The results indicate that the gas sensing device based on Cu-TMPE exhibits good gas sensing performance for ammonia gas.

Keywords

Copper, Complex, Gas Sensor, Ammonia

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

配合物是由有机配体和无机金属离子通过配位键连接成的新型杂化材料。该类材料兼具有机和无机物的优点,在磁学超导、荧光成像、不对称催化等领域展现出巨大的应用前景[1]-[3]。配合物中的金属离子可以形成不同几何构型,与有机配体可以采取不同结合力配位,形成多种配位模式及结构形态;而有机配体因多样性及可修饰等特点,实现了配合物的结构维度、孔洞尺寸乃至物理化学性能的可控调变[4]-[6]。

配合物由于金属中心以及某些特殊结构,比如孔洞、有机配体的官能团等而展现出对小分子的敏感特性,在化学传感领域具有潜在的应用价值[7] [8]。以荧光传感为例,研究者先后开发了大量适用于探测有毒有害金属离子、污染性气体分子以及溶液中小分子的荧光探针型配合物材料。同时,化学电阻型气湿敏配合物也于近年来取得了有意义的研究成果。比如,2009年 Achmann S.等报道了两例金属-有机框架材料 Fe-BTC 和 Cu-BTC,对环境中的水分子展示出较好的湿敏检测性能[9]。2014年, Zhang J.课题组报道了 $[\text{Co}(\text{im})_2]_n$ 对三甲胺分子显示出优异的选择性、高响应值和低检测限[10]。最近, Yin 等人构筑了一例二维(2D)超分子配合物,其优异的湿敏性能归因于丰富的分子间作用力[11]。配合物的导电性一般较差,因此,配合物传感材料的研究仍然处在初级阶段,迫切需要研发新型高效气湿敏候选材料。

本工作以开发性能优良的配合物气湿敏材料为研究目的,选用一水合乙酸铜为金属离子源,选择 3-噻吩丙二酸和 1,10-邻菲罗啉两种配体,通过简单的室温挥发法合成了一例噻吩羧酸铜配合物晶体。通过晶体结构解析,得出该晶体为零维结构,中心铜离子为五配位模式,尚余一个空配位点,而参与配位的 3-噻吩丙二酸分子亦具有大量未配位的羧基氧原子。通过组装气体传感器件并测试其气敏性能,发现该材料在室温下对氨气具有较好的响应,是一种潜在的氨气传感材料。

2. 实验

2.1. 试剂

本文中,一水合乙酸铜和无水乙醇由天津市江天统一科技有限公司提供,3-噻吩丙二酸和 1,10-邻菲罗啉均购于阿拉丁生化科技股份有限公司,使用前未经过进一步的纯化。

2.2. 材料合成

首先,称取 0.0995 g 的一水合乙酸铜(0.5 mmol)、0.0901 g 的 1,10-邻菲罗啉配体(0.5 mmol)置于 50 mL

烧杯之中, 加入 10 mL 水和 10 mL 乙醇, 搅拌 10 min。然后, 再向烧杯中加入 0.0930 g 的 3-噻吩丙二酸配体(0.5 mmol), 搅拌 30 min 后得到蓝色浑浊液。最后, 将上述浑浊液过滤, 滤液置于通风厨中室温静置, 一周后得到了灰蓝色晶体(见图 1 的光学显微照片, 记为 Cu-TMPE)。以 Cu 为基准计算所得产物的产率大约为 45%。

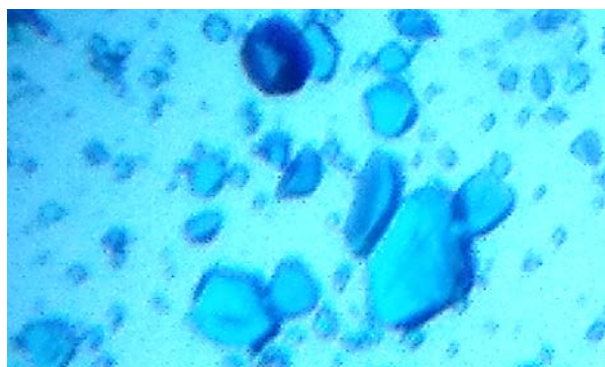


Figure 1. The microscopic photo of Cu-TMPE crystals

图 1. Cu-TMPE 晶体的显微照片

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

单晶解析证实[12], Cu-TMPE 配合物晶体为一维配合物, 其结晶晶系为单斜晶系, 空间群为 P21/n。Cu-TMPE 的最小不对称单元结构如图 2 所示, 单元中含有一个金属铜离子作为金属中心, 一个 3-噻吩丙二酸阴离子作为主配体, 一个 1,10-邻菲罗啉分子作为辅助配体, 此外还有两个结晶水分子。金属铜离子的配位模式是五配位, 除了分别来自于两个不同 3-噻吩丙二酸阴离子的氧原子(O1 和 O2)之外, 铜离子中心的另外两个配位点被 1,10-邻菲罗啉的两个氮原子占据(N1 和 N2), 还有一个配位点与水分子成键(O5)。

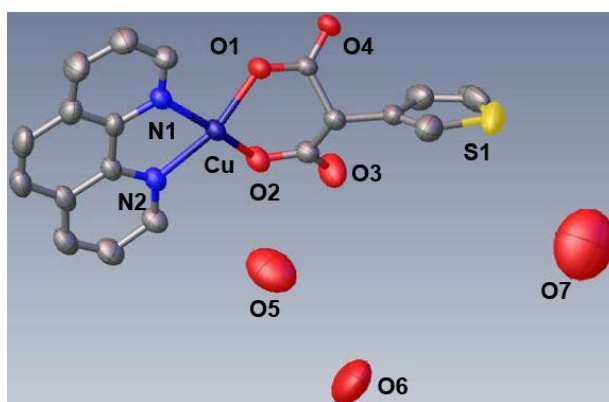


Figure 2. The minimum asymmetric unit of the Cu-TMPE complex

图 2. Cu-TMPE 配合物的最小不对称单元

对 Cu-TMPE 的结构进行进一步分析, 发现该不对称单元通过 3-噻吩丙二酸阴离子的羧基桥联, 构成一维之之字形链状结构, 见图 3。由于 Cu-TMPE 配合物结构中存在大量的晶格水分子和羧基氧原子, 因此临近的氧原子之间通过氢键作用力相互连接, 将相邻的一维链通过分子间氢键相互作用连接形成二维超分子层状结构, 见图 4。

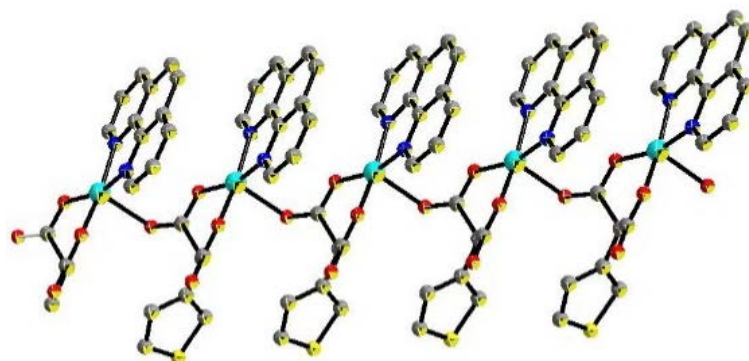


Figure 3. The one-dimensional chain-like structure of the Cu-TMPE complex
图 3. Cu-TMPE 配合物的一维链状结构

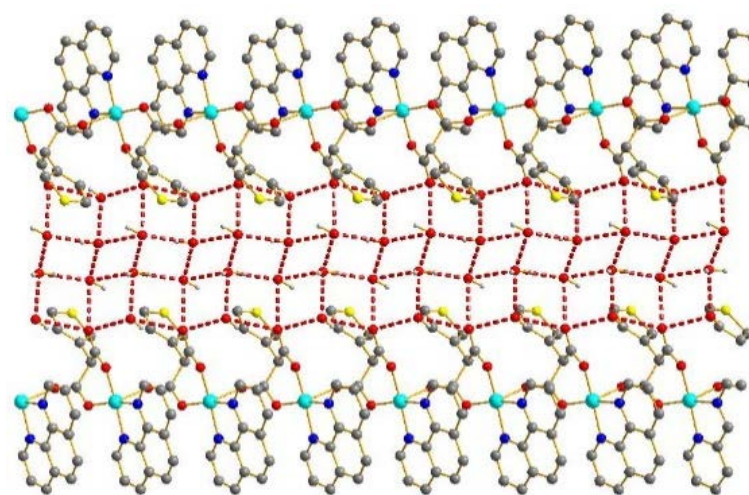


Figure 4. The hydrogen bonding structure of the Cu-TMPE complex
图 4. Cu-TMPE 配合物的氢键结构

3.2. 传感性能

鉴于 Cu-TMPE 晶体中中心金属离子存在空配点, 预测可能与气体小分子有较好的亲和作用, 因此将该配合物组装成化学电阻型传感器件应用于小分子气体监测当中。气体传感器件的具体制备方法如下: 首先合成大量 Cu-TMPE 配合物晶体并室温干燥, 之后置于玛瑙研钵中研磨成蓝色粉末。其次称取 0.10 g Cu-TMPE 粉末置于另一研钵当中, 滴入 6 滴无水乙醇, 形成浅蓝色糊状物。将此糊状物均匀涂覆于陶瓷管(直径 1 mm, 长度 4 mm)表面, 然后在 60℃下干燥 12 h, 以去除分散剂并提高机械强度。该陶瓷管预先制备, 每端有一圈 Au 电极和两根 Pt 线。在 NS-4000 智能传感器分析仪(北京中科微纳物联网技术有限公司)上测定 Cu-TMPE 的气体传感性能。测试电压为 5 V 直流, 测试温度为室温(25℃), 配体方式为静态法。灵敏度(S)定义为传感器接触气体之后的电阻与空气中的电阻之比。响应时间(t_1)和恢复时间(t_2)定义为在接触气体或者脱离气体情况下传感器电阻达到电阻变化 90%所需要的时间。

图 5 展示了室温下 Cu-TMPE 传感器对在 200 ppm 的氨气(NH_3)的动态响应 - 恢复情况。当接触气体时, 传感器的灵敏度迅速上升, 并逐渐达到稳定; 一旦脱离气体, 传感器的灵敏度则快速下降, 直至恢复到基线。由图可见, 传感器的灵敏度为 1.3, 响应时间和恢复时间分别为 173 s 和 74 s。配合物的电导率一般较小, 因此配合物气敏材料一般需要高温活化才能表现气敏响应[13]。在本工作中, Cu-TMPE 在

室温下就对氨气表现明显的动态响应-恢复行为, 说明其对氨气的敏感性能较好。

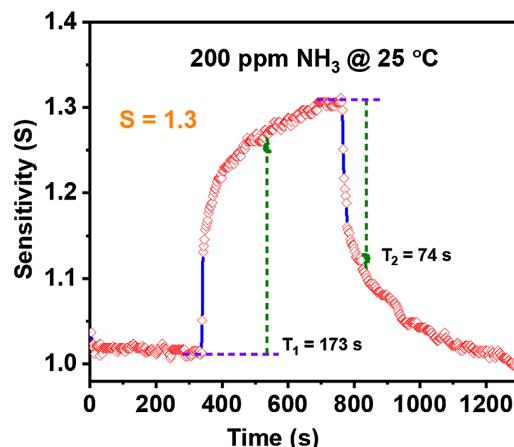


Figure 5. The dynamic response-recovery curve of the Cu-TMPE sensor to 200 ppm NH_3 at room temperature
图 5. Cu-TMPE 传感器在室温下对 200 ppm 氨气敏感的动态响应 - 恢复曲线

结合晶体结构解析推断, Cu-TMPE 配合物之所以展现出较好的氨气敏感性能, 可能是因为晶体中存在五配位的铜离子, 空配点可以以弱的配位作用吸附氨气分子。同时, 配合物中存在的大量羧基氧和晶格水可以与氨气分子形成氢键, 也可能在一定程度上对氨气敏感性能起到促进作用。

4. 结论

本论文以一水合乙酸铜、3-噻吩丙二酸和 1,10-邻菲罗啉为原料利用室温挥发法成功合成了一例同时含有噻吩羧酸类配体和邻菲罗啉配体的蓝色块状晶体 Cu-TMPE。该配合物的中心铜离子采取不饱和的五配位模式且存在大量晶格水分子, 进而通过晶格水和羧酸氧原子间的氢键作用连接构成二维超分子网络结构。鉴于 Cu-TMPE 的结构特点, 探索了其气敏性能。在室温下, Cu-TMPE 传感器对氨气的灵敏度为 1.3, 响应时间和恢复时间分别为 173 s 和 74 s。Cu-TMPE 配合物对氨气分子具有较好的敏感特性, 作为氨敏传感器的候选材料非常有潜力应用于未来的分子传感领域。

基金项目

大学生创新创业计划项目(项目号: 202313663009)。

参考文献

- [1] 李子涵, 罗前程, 郑彦臻. 稀土单分子磁体研究进展[J]. 中国稀土学报, 2021, 39(3): 391-424.
- [2] 敬静, 唐娟, 谢达, 等. 发光 ZnSalen 配合物在分子荧光成像中的应用进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(2): 191-203.
- [3] 林丽丽, 周宇乔, 曹伟地, 等. 手性双氮氧/金属配合物催化叶立德不对称反应的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2023, 53(3): 246-258.
- [4] 高盼, 郭献敏. 具有 8-重互穿的金刚石拓扑构型的 MOF 的合成与 Hg^{2+} 荧光检测[J]. 长春师范大学学报, 2023, 42(6): 82-87.
- [5] 方翰, 聂洪想, 于美慧, 等. 配位聚合物中功能主-客体微纳限域空间的构筑与调控[J]. 科学通报, 2024, 69(16): 2130-2144.
- [6] 武凯莉, 康永锋. 金属有机框架材料的可控合成概述[J]. 化工新型材料, 2022, 50(3): 226-229+235.
- [7] 刘维赛, 陈晓怡, 智文科, 等. 铜系金属有机框架化合物在发光传感检测领域的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(5): 132-143.

-
- [8] 李挺, 刘刚, 殷艳艳, 等. 均苯三甲酸-镍配合物的湿敏性质[J]. 吉林大学学报(理学版), 2020, 58(5): 1273-1277.
- [9] Achmann, S., Hagen, G., Kita, J., *et al.* (2009) Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase. *Sensors*, **9**, 1574-1589. <https://doi.org/10.3390/s90301574>
- [10] Chen, E.X., Fu, H.R., Lin, R., *et al.* (2014) Highly Selective and Sensitive Trimethylamine Gas Sensor Based on Cobalt Imidazolate Framework Material. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 22871-22875. <https://doi.org/10.1021/am5071317>
- [11] Yin, Y.-Y., Zhang, L.-X., Feng, X.-L., *et al.* (2023) Intermolecular Interactions Enabled A Semiconducting 2D Supramolecular Complex with Robust Humidity Sensing Performance. *Sensors and Actuators B Chemical*, **394**, 134314. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134314>
- [12] Xu, H., Zhang, L.-X., Xing, Y., *et al.* (2022) Self-Assembled Mononuclear Complexes Open Metal Sites and Inverse Dimension-Dependent Catalytic Activity for the Knoevenagel Condensation and CO₂ Cycloaddition. *Nanoscale*, **14**, 15897-15907. <https://doi.org/10.1039/d2nr04103k>
- [13] Yin, Y.-Y., Li, T., Li, Y.-N., *et al.* (2018) A Novel Chemiresistive Trimethylamine Gas Sensor Based on Copper Coordination Polymer Microrods. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **644**, 1646-1652. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800336>