

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017158.0

[43] 公开日 2006年3月15日

[11] 公开号 CN 1746258A

[22] 申请日 2005.9.23

[21] 申请号 200510017158.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 汪尔康 孙旭平 董绍俊

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称

合成含有三联吡啶钉的微米及纳米粒子的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种合成含有三联吡啶钉 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ 的微米及纳米粒子的方法。将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和阴离子配合物或阴离子聚电解质的水溶液在室温条件下按照一定比例混合，制备了大量的、具有不同形貌的、含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的微米或纳米粒子。该方法简便、快速，同时可以进行大规模的制备，合成的含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的微米或纳米粒子具有很好的电化学发光性质，因而在毛细管电泳或毛细管电泳微芯片的固态 ECL 检测方面有着很好的应用前景。

1. 一种合成含有三联吡啶钉的微米及纳米粒子的方法，其特征在于，其步骤和条件为：将阳离子组分三联吡啶钉 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ 和溶解在水中的阴离子配合物或阴离子聚电解质按照摩尔比 1:0.1-2 混合，在室温条件下放置 0.1-2 个小时，得到具有不同形貌的含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的微米或纳米粒子。

2. 如权利要求 1 所述的一种合成含有三联吡啶钉的微米及纳米粒子的方法，其特征在于，所述阴离子配合物为氯铂酸根 $[\text{PtCl}_6^{2-}]$ 、氯钯酸根 $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ 、铁氰根 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ 或亚铁氰根 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ ；阴离子聚电解质为聚乙烯苯磺酸钠 [(poly(sodium 4-styrenesulfonate), PSS)] 或聚丙烯酸 [poly(acrylic acid), PAA]。

合成含有三联吡啶钉的微米及纳米粒子的方法

技术领域

本发明涉及一种合成含有三联吡啶钉的微米及纳米粒子的新方法。

背景技术

电化学发光(又称电致化学发光, ECL), 是指通过电化学的方法在电极表面产生一些特殊的物质, 这些物质之间或与体系中其它组分之间通过电子传递形成激发态, 由激发态返回到基态产生的发光现象。近年来, 电化学发光由于其可控性好、灵敏度高、选择性好、仪器简单和分析速度快等特点引起了人们的广泛注意, 并发展成为一种重要且有价值的分析检测方法, 广泛应用于免疫测定和DNA分析、化学传感、成像、激光和光学研究等领域, 同时还被用于色谱和毛细管电泳检测等领域。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 由于具有较好的稳定性、电化学行为可逆, 可以重复激发、在水中又很好的溶解性, 且在水相中仍保持较高的发光效率以及可以作为免疫分析、DNA分析和药物分析等的标记物等特点, 是目前用得最多的具有电化学发光性能的化合物之一, 该体系一直是电化学发光领域研究的热点。但到目前为止, 所有的这种发光体系的研究都是基于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 分子进行的, 这些方法存在一些缺点, 比如不能有效的重复利用, 固定的量比较少, 灵敏度不高, 等等(参考: Zhang et al., 物理化学杂志B, 1998年, 第92卷, 5566; J. Phys. Chem. B, 92, 5566 (1998); Miller et al., 朗缪尔, 1991年, 第7卷, 2781; Langmuir, 7, 2781 (1991). Obeng et al., 朗缪尔, 1991年, 第7卷, 195; Langmuir, 7, 195 (1991). Shultz et al., 美国分析化学, 1996年, 第68卷, 349; Anal. Chem., 68, 349 (1996). Downey et al., 美国分析化学, 1992年, 第64卷, 261; Anal. Chem. 64, 261 (1992). Zhao et al., 美国分析科学, 1998年, 第14卷, 439; Anal. Chem. 14, 439 (1998). Wang et al., 分析师, 2001年, 第126卷, 1095; Analyst, 126, 1095 (2001). Wang et al., 电分析, 2002年, 第14卷, 853; Electroanalysis, 14, 853 (2002). Guo et al., 美国分析化学, 2004年, 第76卷, 184; Anal. Chem. 76, 184 (2004). Guo et al., 美国分析化学, 2004年, 第26卷, 2683; Anal.

Chem. 26, 2683 (2004)。

与此同时，溶液中的自组装作为一种集成分子系统成为功能化的介观设备或宏观材料的有效方法，也引起了广泛的研究兴趣(参考：Boal et al., 自然, 2000年, 第404卷, 746; Nature, 404, 746 (2000)), 而其中的离子自组装已经发展成为一种方便获得超分子材料的加工技术(参考：Faul et al., 先进材料, 2003年, 第15卷, 673; Adv. Mater., 15, 673 (2003))。

发明内容

本发明的目的是提出一种合成含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的具有好的电化学发光性质的微米及纳米粒子的新方法。

该方法简便、快速, 同时可以进行大规模的制备, 合成的粒子具有很好的电化学发光性质。得到的微米或纳米粒子可以重复利用, 且粒子本身含有大量 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, 因而具有很高的检测灵敏度。

本发明通过溶液离子自组装技术, 以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 作阳离子组分, 阴离子组分选择 PtCl_6^{2-} 、 PdCl_4^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、PSS 或 PAA, 在室温条件下直接将阳离子和阴离子组分按摩尔比 1:0.1~2 混合, 然后放置 0.1~2 个小时, 最后得到了大量的含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的微米或纳米粒子。

附图说明

图 1 是采用本发明的方法, 按摩尔比 1:1 混合 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 PtCl_6^{2-} 水溶液得到的含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的微米粒子的扫描电镜图。

图 2 采用本发明的方法, 按摩尔比 1:0.6 混合 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 水溶液得到的含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的微米粒子的扫描电镜图。

图 3 是采用本发明的方法, 按摩尔比 1:2 混合 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 PSS 水溶液得到的含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的纳米粒子的透射电镜图。

具体实施方式

实施例 1:

将 2 mL 浓度为 0.005 M 的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 水溶液(0.01 mmol)和 1 mL 浓度为 0.01 M 的 PtCl_6^{2-} 水溶液(0.01 mmol)按摩尔比 1:1 在室温下直接混合, 放置 0.1 小时, 得到了含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的微米粒子。

实施例 2:

将 2 mL 浓度为 0.005 M 的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 水溶液(0.01 mmol)和 1 mL 浓度为 0.02 M 的 PdCl_4^{2-} 水溶液(0.02 mmol)按摩尔比 1:2 在室温下直接混合, 放置 0.5 小时, 得到了含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的微米粒子。

实施例 3:

将 2 mL 浓度为 0.005 M 的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 水溶液(0.01 mmol)和 0.2 mL 浓度为 0.03 M 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 水溶液 (0.006 mmol)摩尔比按 1:0.6 在室温下直接混合, 放置 0.2 小时, 得到了含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的微米粒子。

实施例 4:

将 2 mL 浓度为 0.002 M 的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 水溶液(0.004 mmol)和 0.04 mL 浓度为 0.02 M 的 PSS 水溶液(0.0008 mmol)按摩尔比 1:0.2 在室温下直接混合, 放置 1 小时, 得到了含有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的纳米粒子。



图 1

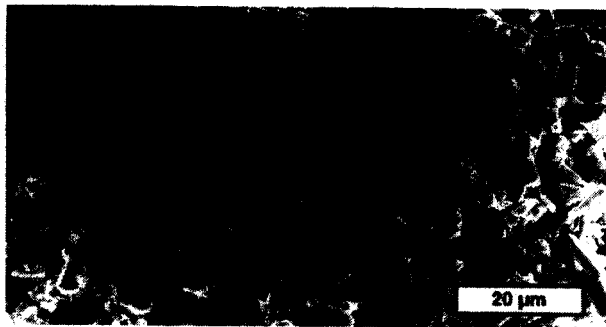


图 2

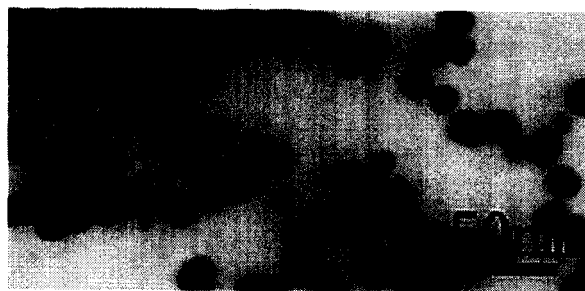


图 3