

文章编号 1000-5013(2005)03-0255-04

# $\text{Cu}^{2+}$ 配位桥联作用组建荧光性多层膜

翁文婷 孙向英

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要** 借助 Au-S 化学键的作用, 在金基底上组装 DL-半胱氨酸(Cys), 形成单层自组装膜 Cys/Au. 然后, 利用  $\text{Cu}^{2+}$  的配位桥联作用, 将 1-萘胺乙酸(NAA) 组装于 Cys/Au 上, 构建一种新型的自组装多层膜 NAA/Cu/Cys/Au. 文中采用电化学、荧光光谱、电子能谱等方法表征自组装膜的结构, 采用电化学阻抗谱技术和循环伏安法研究该荧光性自组装膜的性能. 结果表明, 基于铜离子配位作用的 NAA/Cu/Cys/Au 膜与基于静电作用制得的双层膜 NAA/Cys/Au 相比, 具有更好的导电性.

**关键词** 荧光, 自组装膜, 电化学阻抗谱, 循环伏安法, 铜离子

**中图分类号** O 657.1; O 614.121

**文献标识码** A

自 1966 年 Iler 等人<sup>[1]</sup>首次提出带相反电荷胶体微粒的层层(Layer-by-Layer) 自组装方法后, 多层超分子膜的研究发展迅速. 与自组装单层膜相比, 由层层自组装法制备的多层膜可在分子水平上设计和制备各种器件, 具有潜在优势. 在有序多层膜的多种组装方法(基于静电、氢键、配位、共价作用和亲和反应等)中, 基于配位反应的自组装一般是通过由过渡金属离子与单齿、多齿配体之间作用形成配位键的. 利用配位反应可以制备不溶于水的、厚度可控的金属-有机复合多层膜, 并且由于膜的有序性高, 其导电性优于直接涂层膜的导电性<sup>[2]</sup>. 本文提出在已组装有 DL-半胱氨酸的金表面上, 通过半胱氨酸和  $\text{Cu}^{2+}$  的配位作用, 组装上一层铜离子, 再利用荧光试剂 NAA 作为配体和铜离子作用, 组装成多层膜 NAA/Cu/Cys/Au. 实验结果表明, NAA/Cu/Cys/Au 自组装膜具有荧光信号, 并且由于引入铜离子, 相比于基于静电作用制备的荧光特性自组装膜<sup>[3,4]</sup>, 具有更好的导电性. 本文还采用循环伏安法、电化学阻抗谱法和电子能谱等方法, 对该自组装膜的结构和性能进行研究.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI630A 电化学分析仪(美国 CHI 公司); CHI660B 电化学分析仪(上海辰华仪器公司); F-4500 荧光分光光度计(Hitachi); OX-702 电子能谱仪(英国 Oxford 公司). 1-萘胺乙酸参考文献[5]自行合成, 实验所用试剂均为分析纯以上, 实验用水由 Milli-Q 基础型(美国 Millipore 公司)纯化水系统提供. 实验中电极系统采用三电极系统, 铂丝电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 裸金和自组装膜金电极为工作电极. 实验在通氮气(除  $\text{O}_2$ ) 保护下进行.

### 1.2 实验内容

1.2.1 自组装多层膜的制备 将金片预处理后作为工作电极, 在电化学工作站 CHI630A 上于  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸溶液中进行循环扫描( $-0.5 \sim +1.5 \text{ V}$ , VS., Ag/AgCl, 下同略)至稳定. 取出金片用水冲洗, 在  $\text{pH} = 8 \sim 9$  的  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 DL-半胱氨酸溶液中浸泡 3 h. 然后, 用水冲洗并用氮气吹干, 浸泡在  $\text{pH}$  值约为 6 的  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  的溶液中 1 h. 取出用水洗后, 用氮气吹干. 于  $\text{pH} = 8 \sim 9$  的  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  1-萘胺乙酸(NAA) 的溶液中浸泡约 1 h, 制得多层自组装膜 NAA/Cu/Cys/Au. 将

收稿日期 2004-10-21

作者简介 翁文婷(1979), 女, 硕士研究生, 主要从事光化学及电化学分析的研究. E-mail: wendywt@163.com

基金项目 国务院侨务办公室科研基金资助项目(03QZR12); 福建省自然科学基金资助项目(D0410019)

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Cys/Au 用  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 酸化 30 min 后, 在  $\text{pH}=8\sim 9$  的  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NAA 中浸泡约 1 h, 就可制得静电作用双层自组装膜 NAA/Cys/Au.

1.2.2 NAA/Cu/Cys/Au 自 组 装 膜 荧 光 光 谱 测 定 将 NAA/Cu/Cys/Au 在 F-4500 荧光分光光度计上测绘荧光光谱. 以 150 W 的氙灯为激发光源, 激发波长为 320 nm, 狭缝为 5.0 nm/5.0 nm. 用固定架调整膜与荧光分光光度计的入射光角度  $50^\circ$ , 以保证最大限度接受荧光信号且干扰最小.

1.2.3 膜的结构表征 以裸 Au, Cys/Au, Cu/Cys/Au 为工作电极, 在  $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc-HAc}$  底液中进行循环伏安扫描 ( $-0.4\sim +0.6\text{ V}$ ), 扫描速度为  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . 用 OX-702 电子能谱仪对 Cys/Au, Cu/Cys/Au 和 NAA/Cu/Cys/Au 进行膜的成分表征, 在电压 20 keV, 电流 0.2 nA 和液氮保护下测定.

1.2.4 膜的性能研究 分别以裸 Au, Cys/Au 和 NAA/Cu/Cys/Au 为工作电极, 置于  $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]+\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$  底液中进行电化学实验. 在电化学工作站 CHI660B 上进行电化学阻抗谱实验, 频率范围为  $100\sim 0.1\text{ Hz}$ , 振幅为 5 mV, 直流偏压为 0.20 V. 在相同底液中于  $-0.4\sim +0.6\text{ V}$  下进行循环伏安扫描, 扫描速度为  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

2 实验结果与讨论

2.1 NAA/Cu/Cys/Au 的 荧 光 光 谱

将裸 Au, Cys/Au, Cu/Cys/Au 和 NAA/Cu/Cys/Au 分别测定荧光光谱, 如图 1 所示. 图中,  $I_F$  为荧光强度. 裸 Au, Cys/Au 和 Cu/Cys/Au 均没有荧光峰, 而含荧光试剂的 NAA/Cu/Cys/Au 在 398 nm 处有一荧光峰. 表明 NAA 已经组装到 Cu/Cys/Au 上.

2.2 自 组 装 膜 的 结 构 表 征

2.2.1 电 化 学 表 征 将裸 Au, Cys/Au 和 Cu/Cys/Au 作为工作电极, 在  $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc-HAc}$  底液中进行循环伏安 ( $U-I$ ) 扫描, 结果如图 2 所示. 从图中可以看出, 当在 Cys/Au 上组装铜离子后, 在  $+0.17\text{ V}$  出现一个还原峰, 在  $+0.35\text{ V}$  出现了一个氧化峰. 这是由于自组装膜 Cu/Cys/Au 中的铜, 在金表面的氧化还原所致. 表明铜离子已经通过配位作用组装在膜表面.

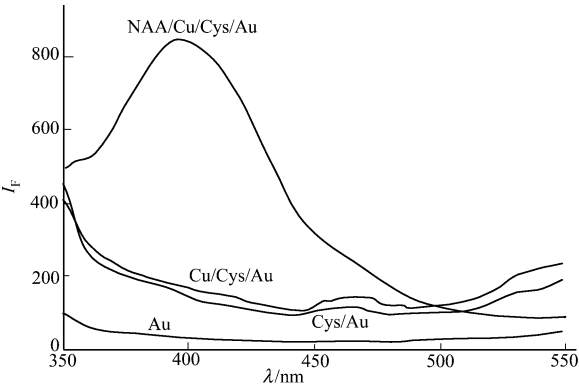


图 1 Au, Cys/Au, Cu/Cys/Au 和 NAA/Cu/Cys/Au 自 组 装 膜 的 荧 光 光 谱

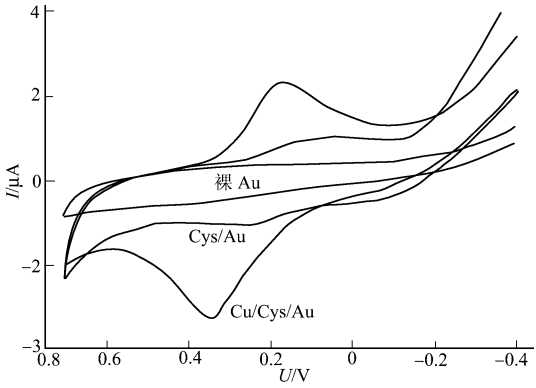


图 2 Au, Cys/Au 和 Cu/Cys/Au 的 循 环 伏 安 曲 线

2.2.2 电 子 能 谱 实 验 Cys/Au, Cu/Cys/Au 和 NAA/Cu/Cys/Au 的电子能谱图, 如图 3 所示. Cu/Cys/Au 与 Cys/Au 相比, 谱图中有铜元素出现, 与电化学实验结果相吻合. 在 NAA/Cu/Cys/Au 的谱图中, C, N, O 的组成比例增大, 但铜元素仍存在. 表明通过  $\text{Cu}^{2+}$  的桥联作用, 成功地把 NAA 组装在 Cys/Au 上.

2.3 自 组 装 膜 的 性 能 研 究

2.3.1 NAA/Cu/Cys/Au 电 化 学 性 能  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  在 Au, Cys/Au, NAA/Cu/Cys/Au 电极上, 表现出如图 4 所示的循环伏安曲线. 在 Cys/Au 电极上的氧化还原峰, 其电位差  $\Delta E_p=0.069\text{ V}$ , 相比于在裸金电极的氧化还原峰电位差 ( $\Delta E_p=0.085\text{ V}$ ), 峰电位差减小, 可逆性更好. 而在 NAA/Cu/Cys/Au 电极上, 的氧化还原峰电位差增大至  $\Delta E_p=0.176\text{ V}$ , 而且峰电流急剧降低. 说明 NAA/Cu/Cys/Au 膜阻碍了氧化还原探针  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  在电极表面的电子传递过程. 相应的电化学阻抗

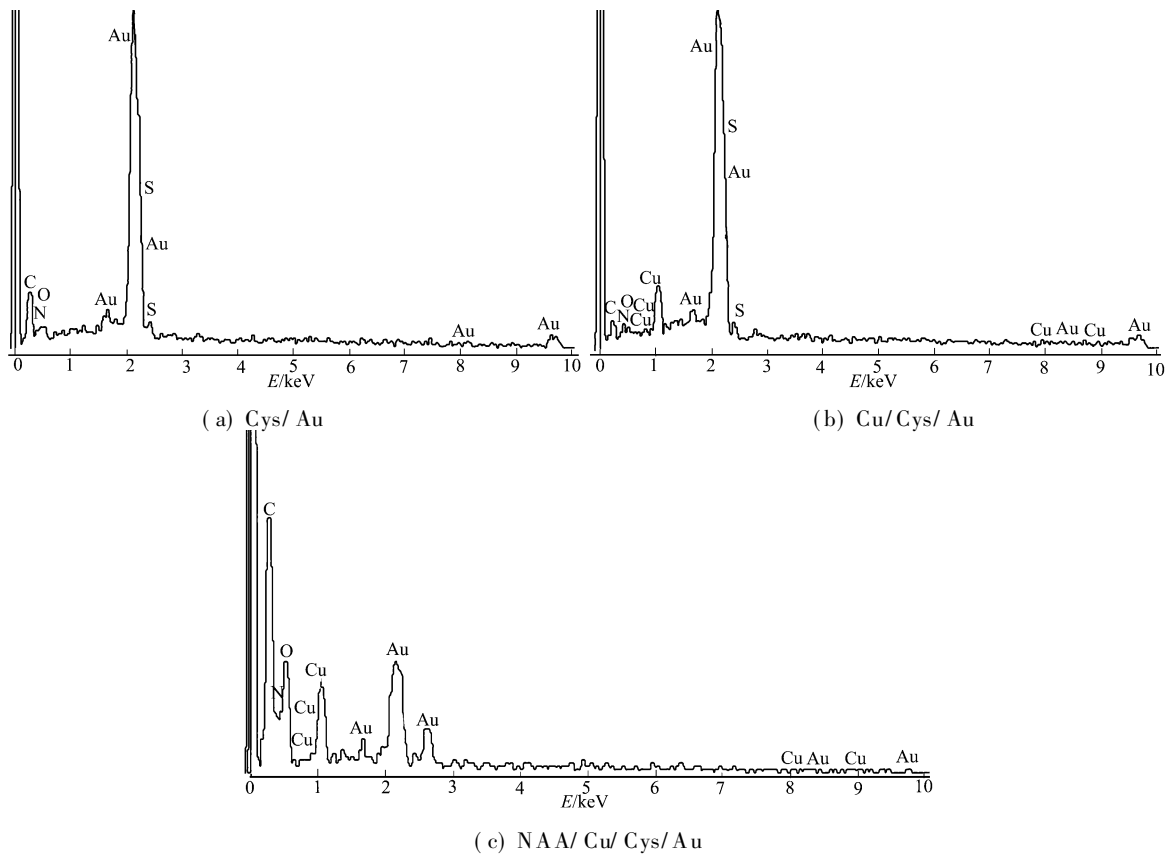


图 3 电子能谱图

谱实验结果也与之相吻合,如图 5 所示. 电荷转移电阻  $R_t$  (图中表现为半圆半径) 反映的是在一定电位下,电极过程中电荷穿过电极和电解质溶液两相界面的转移过程的难易程度<sup>[6]</sup>. Cys/Au 的电化学阻抗谱图中半圆半径大大减少,几乎呈一直线. 表明 Cys/Au 使  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  的电子穿过电极和电解质溶液两相界面的转移过程变得容易. 而在 NAA/Cu/Cys/Au 膜表面所呈现的高频部分,其半圆半径比在 Au, Cys/Au 表面的大,表明 NAA/Cu/Cys/Au 阻碍了氧化还原探针在膜电极表面的电子传递,膜电阻较大.

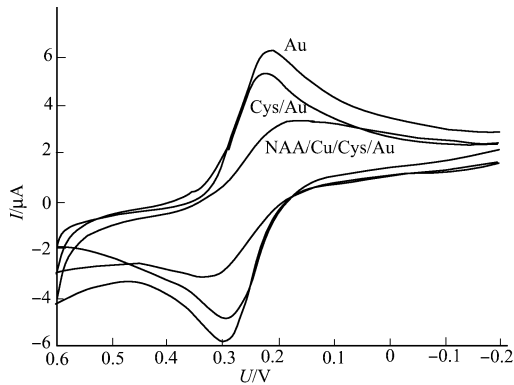


图 4 Au, Cys/Au 和 NAA/Cu/Cys/Au 电极循环伏安图

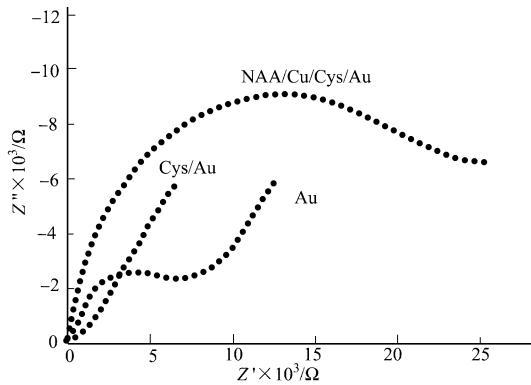


图 5 Au, Cys/Au 和 NAA/Cu/Cys/Au 电化学阻抗谱

2.3.2 NAA/Cu/Cys/Au 与 NAA/Cys/Au 电化学性能比较 NAA/Cu/Cys/Au 与 NAA/Cys/Au 电极在  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液中的循环伏安图,如图 6 所示.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  在 NAA/Cu/Cys/Au 电极上的氧化还原峰电位差  $\Delta E_p = 0.157 \text{ V}$ ,相比于在 NAA/Cys/Au 电极上的氧化还原峰电位差  $\Delta E_p = 0.171 \text{ V}$ ,峰电位差变小,峰电流明显增大,可逆性变好. 由相应的电化学阻抗谱(图 7),也证明了 NAA/Cu/Cys/Au 电子膜电阻比 NAA/Cys/Au 小. 这可能是由于在双层膜中插入了铜离子,使膜的导电性能变好.

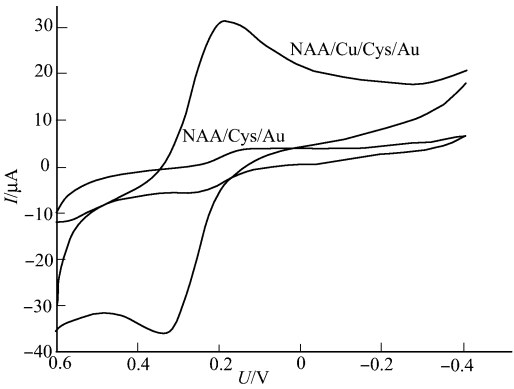


图 6 NAA/Cu/Cys/Au 与 NAA/Cys/Au 电极循环伏安图

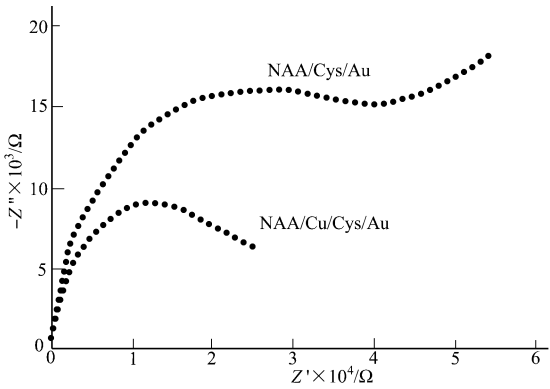


图 7 NAA/Cu/Cys/Au 与 NAA/Cys/Au 电化学阻抗谱图

3 结 论

通过铜离子和有机配体间的配位桥联作用, 将荧光试剂 NAA 组装于已组装有 *DL*-半胱氨酸的金表面上, 从而获得具有荧光特性的多层膜 NAA/Cu/Cys/Au. 实验结果表明, 利用  $\text{Cu}^{2+}$  的桥联作用制备的荧光特性膜具有荧光信号, 而且由于在膜层间引入了  $\text{Cu}^{2+}$ , 相比于 NAA/Cys/Au 双层膜, NAA/Cu/Cys/Au 具有更好的导电性能. 电化学阻抗谱法和循环伏安法的研究表明, 短链单层自组装膜 Cys/Au 具有良好的“针孔”效应, 有利于增大电极表面电子传递速率; 而无“针孔”缺陷的多层膜 NAA/Cu/Cys/Au 对电极和电解质溶液两相界面的电荷转移过程, 有强烈的阻碍作用.

参 考 文 献

1 Hler R K. Multilayers of colloidal particles[J]. J Colloid Sci, 1966, 21(6): 569~ 594  
2 董绍俊, 车广礼, 谢远武等. 化学修饰电极[M]. 修订版. 北京: 科学出版社, 2003. 599~ 603  
3 Sun Xiangying, Liu Bin, Weng Wenting, et al. A novel fluorometric detection of  $\text{Cu}^{2+}$  based on self assembled bilayers [J]. Talanta, 2004, (62): 1 035~ 1 040  
4 Sun Xiangying, Liu Bin, Jiang Yunbao, et al. An extremely sensitive monoboronic acid based fluorescent sensor for glucose[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 515: 285~ 290  
5 陈荣梯, 张蕴文. *N*-苯氨基乙酸与 *N*- $\alpha$ -萘氨基乙酸的离解常数[J]. 化学学报, 1959, 25(12): 371~ 376  
6 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 45~ 46

Preparing a Multilayer Film with Fluorescence  
by Coordinate Bridging Action of  $\text{Cu}^{2+}$

Weng Wenting      Sun Xiangying

( College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

**Abstract** With the help of chemical bonding of Au-S, *DL*-cysteine(Cys) was assembled onto the base of gold to form a self assembled monolayer. Taking advantage of coordinate bridging action of  $\text{Cu}^{2+}$ , a fluorescent reagent 2-(1-naphthyl) aminoacetic acid(NAA) was then assembled onto Cys/Au to construct a new type self assembled multilayered film of NAA/Cu/Cys/Au. The structure of this self assembled film was characterized by adopting electrochemical method, fluorescence spectrum and electronic energy-band spectrum. The performance of this fluorescent self assembled film was studied by adopting electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. As shown by the results, the electroconductibility of NAA/Cu/Cys/Au film based on coordination of  $\text{Cu}^{2+}$  was higher than that of NAA/Cys/Au prepared on the basis of electrostatic effect.

**Keywords** fluorescence, self assembled film, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, copper ion