

Preparation and Gas Sensitivity of Crown Ether Metal Complex Film Gas Sensor

Gulgina Mamtimin^{1,2} Halisa Arkin¹ Patima Nizamidin¹

Erkin Tursun¹ Abliz Yimit^{1*}

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi;
2. College of chemistry and environmental sciences, Kashgar University, Kashgar

Abstract: $[K(DB18-C-6)]_2Cu(SCN)_4$ was synthesized, and characterized by elemental analysis and IR. An optical waveguide gas sensor based on $[K(DB18-C-6)]_2Cu(SCN)_4$ was fabricated by the method of spin-coating. The experimental results showed that, the sensor has a better response to ethanediamine gas. The sensor can detect ethanediamine gas with the concentration of lower than 1×10^{-8} (volume ratio).

Key words: DB18-C-6; Crown Ether Metal Complex; Optical waveguide gas sensor; Ethanediamine gas

Received: 2020-02-01 ; Accepted: 2020-03-06 ; Published: 2020-03-16

冠醚金属配合物薄膜传感元件的制备及气敏性

姑丽各娜·买买提依明^{1,2} 哈丽萨·艾尔肯¹ 帕提曼·尼扎木丁¹
艾尔肯·吐尔逊¹ 阿布力孜·伊米提^{1*}

1. 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐;
2. 喀什大学化学与环境科学学院, 喀什

邮箱: gulgina125@sina.com

摘要: 本文合成二苯并-18-冠-6的Cu配合物, 利用红外光谱(IR), 元素分析进行表征; 将合成出来的配合物通过旋转甩涂法固定在K⁺交换玻璃光波导表面, 研制出[K(DB18-C-6)]₂Cu(SCN)₄薄膜/K⁺离子交换玻璃光波导传感元件, 并对其气敏性能进行研究。实验结果表明, 该光波导传感元件对乙二胺气体有良好的响应, 能检测到浓度为1×10⁻⁸(体积比)的乙二胺, 传感元件具有灵敏度高, 响应快, 重现性好等特点。

关键词: 二苯并-18-冠-6; 冠醚金属配合物; 光波导气体传感器; 乙二胺

收稿日期: 2020-02-01; 录用日期: 2020-03-06; 发表日期: 2020-03-16

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

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



1 前言

冠醚是一种宿主分子，结构大小可调，具有独特的配位性能，能选择性地与阳、阴离子及中性分子形成配合物 [1] [2]。冠醚目前已广泛应用于分离、能源、离子选择电极、电化学、生物、催化、功能材、传感器等领域 [3] [4] [5] [6] [7] [8]。

冠醚的种类繁多、结构可调，因此选择特定结构的冠醚，检测环境污染物具有广泛的应用前景 [9]。理想的气体传感器具有灵敏度高、选择性好、响应时间和恢复时间快等特点 [10]，传感器的性能取决于传感材料的特性 [11]。冠醚能选择地吸附某种物质，对挥发性气体也有较好的选择性，可用于控制光学气体传感器的灵敏度和选择性 [12] [13]。

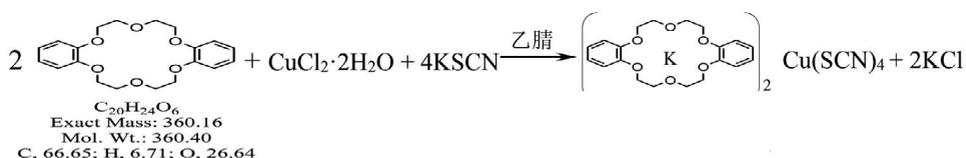
冠醚金属配合物结构新颖、性能独特，具有广阔的应用前景 [14]。本文将乙腈作为溶剂，合成二苯并-18-冠-6的铜配合物，将冠醚金属配合物固定在钾离子交换玻璃光波导表面备出传感元件并对其气敏性能进行了研究。

2 实验部分

2.1 [K (DB18-C-6)]₂Cu (SCN)₄ 的合成

分别将二苯并 18-冠-6 (0.1477g)，KSCN (0.0863g)，CuCl₂·2H₂O (0.0358g) 溶解于乙腈，然后将它们混合在一起，在 70℃ 的水浴中磁力搅拌 3h，冷却后进行减压过滤，将滤液减压蒸馏，得到浅蓝色 [K (DB18-C-6)]₂Cu (SCN)₄ 晶体。产量为 0.1752g，产率为 78%。

反应方程式：



2.2 传感元件的制备

称取一定量在步骤 2.1 所得到的冠醚铜配合物溶解于乙腈。通过旋转甩涂法将 $[K(DB18-C-6)]_2Cu(SCN)_4$ 溶液固定在 K^+ 离子交换玻璃光波导表面制备光波导传感元件，真空干燥 24 h，备用。

2.3 光波导测试系统

如图 1 所示,光波导测试系统由光源、反射镜、传感元件、探测器、光电倍增管、流动池、流量计、空气源和棱镜组成。从光源发射出来的特定波长的光通过棱镜耦合引入到导波层内,光在导波层内传播时部分光会进入传感层和基板,被称为倏逝波 [15],传感层与被测气体之间的相互作用改变倏逝波的传播方式,从而导致输出光强度的变化,输出光强度的变化利用程序由电脑来记录。输出光强度的变化与被测气体的浓度有关,整个测试过程在室温下进行。

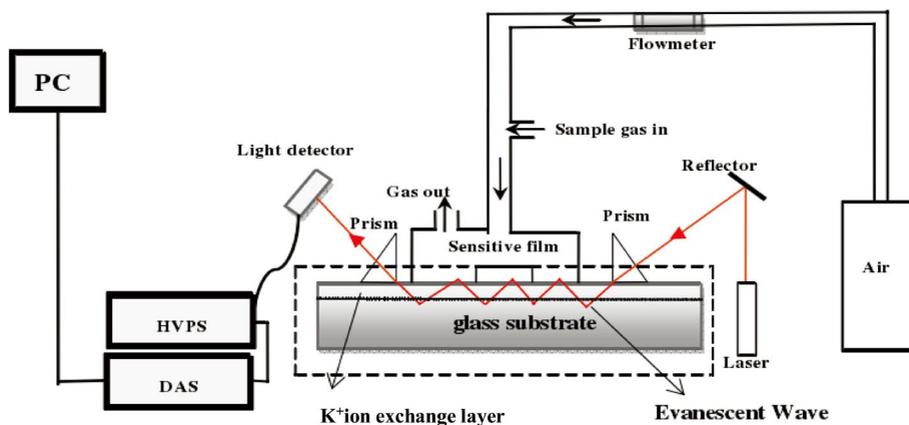


图 1 光波导检测系统

Figure 1 System of optical wave guide detection

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

二苯并-18冠-6是灰白色絮状晶体,其IR数据为:C-H键的伸缩振动

特征吸收峰出现在 2980 cm^{-1} 左右；在 1610 、 1590 、 1510 、 1450 cm^{-1} 出现苯环骨架振动吸收峰； $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对成伸缩振动吸收峰出现在 1255 cm^{-1} ，在 1128 cm^{-1} 左右出现 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称伸缩振动吸收峰；苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 键的面外弯曲振动的特征吸收峰出现在 750 cm^{-1} 左右。二苯并-18冠-6与铜进行络合反应，形成浅蓝色的配合物。配合物的形成使 DB18-C-6 的 IR 吸收峰发生移位。配合物的吸收峰向低波场位移了， $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对成伸缩振动和对称成伸缩振动吸收峰分别出现在 1250 cm^{-1} 和 1125 cm^{-1} ；还有配合物中， $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动特征吸收峰出现在 2930 cm^{-1} 。除此之外在配合物的 IR 光谱中在 3431 cm^{-1} 和 3068 cm^{-1} 处出现水分子中的 OH—的弯曲的伸缩振动吸收峰，说明配合物含水。在 2080 cm^{-1} 出现—SCN 中 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动带峰，说明—SCN 也参与了配合 [16] [17] [18]。

3.2 元素分析

表 1 配合物的颜色、产率及元素分析数据

Table 1 Color, yield and results of elemental analysis of the complexes

| 配合物 | 色泽 | 产率(%) | 实测值(理论值)% |
|--|-----|-------|--|
| $[\text{K}(\text{DB18-C-6})]_2\text{Cu}(\text{SCN})_4$ | 浅蓝色 | 78 | Cu 4.36 (4.89) ; C 48.47 (48.26) ; N 4.69 (5.12) ; S 10.78 (11.72) ; H 4.22 (4.38) |

3.3 传感元件的气敏性

3.3.1 传感元件制备条件的优化

薄膜的厚度影响传感器的性能。利用旋转甩涂法制备薄膜时匀胶机的转速，制备薄膜所用前驱溶液的浓度都会影响薄膜厚度。在不同转速条件下制备的传感元件的气敏性测试结果如图 2 所示。有实验结果可得出，当匀胶机的转速为 2300 r/min 时，传感元件对被测气体的影响最大。从由不同浓度的 $[\text{K}(\text{DB18-C-6})]_2\text{Cu}(\text{SCN})_4$ 溶液（质量分数为 0.1%、0.2%、0.05%、0.03%）制备的传感元件对气体的响应（图 3）可以判断，溶液浓度为 0.1% 时传感元件对被测气体的响应最大。由实验结果可以得出，制备传感元件的最佳条件是匀胶机转速为 2300 r/min ， $[\text{K}(\text{DB18-C-6})]_2\text{Cu}(\text{SCN})_4$ 乙腈溶液的质量浓度为 0.1%。

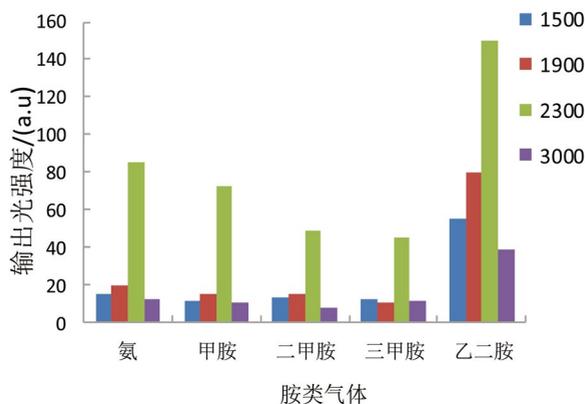


图 2 转速对传感元件气敏性的影响

Figure 2 Effect of rotating speed on gas sensitivity of sensor

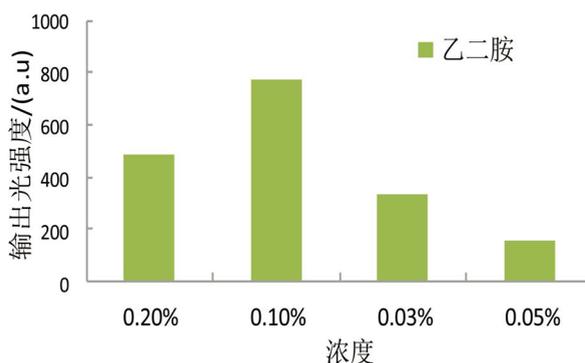


图 3 溶液浓度对传感元件气敏性能的影响

Figure 3 Effect of solution concentration on gas sensitivity of sensor

3.3.2 光源的选择

对于光波导传感器来说，传感薄膜与被测气体作用前后，传感薄膜吸光度的变化与光波导检测系统中输出光强度的变化成正比关系。[K(DB18-C-6)]₂Cu(SCN)₄薄膜与乙二胺气体接触前后的吸光度变化如图4所示。实验结果表明，传感薄膜与乙二胺气体的相互作用导致薄膜吸光度的增大，所以在测试过程中输出光强度会降低。

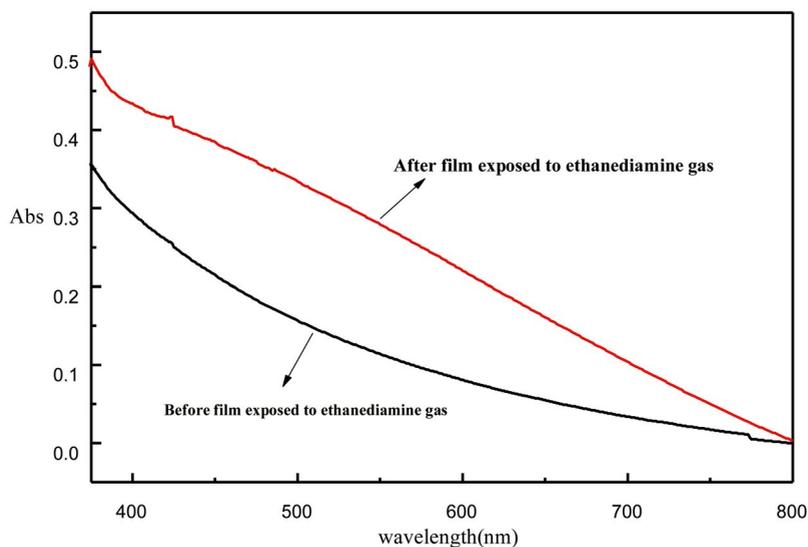


图4 传感薄膜暴露于乙二胺气体前后的吸光度的变化

Figure 4 Changes in the absorbance of the sensing film before and after exposure to ethanediamine

[K(DB18-C-6)]₂Cu(SCN)₄ 薄膜 / K⁺ 离子交换玻璃光波导传感元件对体积比为 1×10^{-3} 的挥发性有机气体的响应如图5所示。从图5可以看出, 传感元件对乙二胺的具有良好的选择性响应。这可能与配合物的结构有密切的关系, K(DB18-C-6)]₂Cu(SCN)₄ 中铜原子具有空轨道, 能够接受电子, 而乙二胺是一种供电子体, 乙二胺与传感层相互作用时乙二胺给配合物中的铜提供电子, 它们之间发生配位作用 [19]。因此该传感元件对乙二胺具有良好的选择性响应。

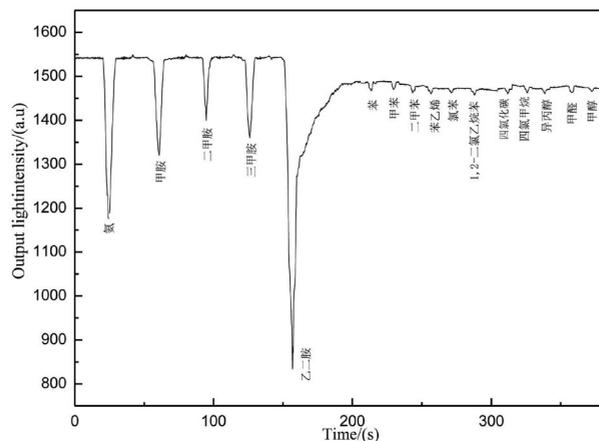


图5 传感元件对挥发性有机气体的选择性响应

Figure 5 Selective response of sensor elements to volatile organic gases

传感元件与不同浓度的乙二胺气体的响应如图6所示。实验结果表明,该传感器能够检测体积比为 1×10^{-8} 的乙二胺气体,其响应时间为1 s,恢复时间为7 s,信噪比S/N为4.6。

图7是传感元件对相同浓度的乙二胺气体的重复性响应。传感元件与相同浓度的乙二胺气体(体积比为 1×10^{-3})接触时,输出光强度的变化基本上一致,实验结果表明,该元件具有较好的重复性。

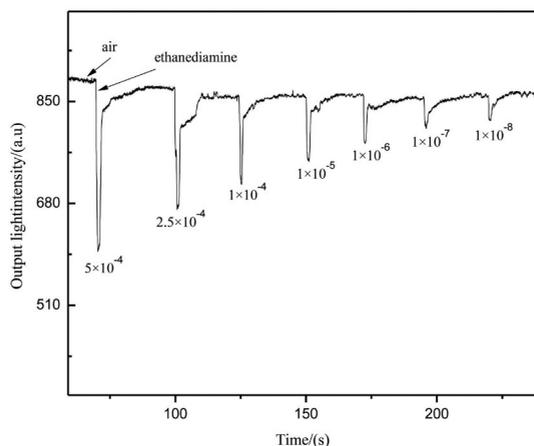


图6 传感元件对不同浓度的乙二胺气体的响应

Figure 6 Typical response of the OWG sensor to ethanediamine gas

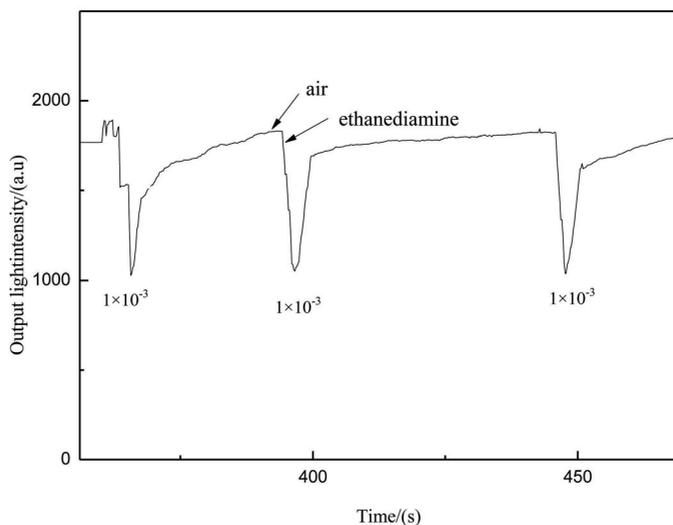


图7 传感元件对乙二胺气体的重复性响应

Figure 7 Repeatable response of sensor to ethanediamine gas

4 结论

本文以二苯并-18-冠-6、KSCN、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为原料，将乙腈作为溶剂，合成了二苯并-18-冠-6的铜配合物。将 $[\text{K}(\text{DB18-C-6})]_2\text{Cu}(\text{SCN})_4$ 溶液通过旋转甩涂法固定在 K^+ 离子交换玻璃光波导表面制备传感元件。该传感元件对胺类气体有较好的响应，其中对乙二胺的响应最大。当乙二胺气体浓度达到 1×10^{-8} （体积比）时仍有很明显的响应。 $[\text{K}(\text{DB18-C-6})]_2\text{Cu}(\text{SCN})_4$ 薄膜/ K^+ 交换玻璃光波导传感元件具有制备方法简单、响应和恢复快，重复性好等特点。

基金项目

国家自然科学基金项目（21765021）。

参考文献

- [1] Blasius E, Cram D J, Janzen K P, et al. Host Guest Complex Chemistry I [J].

- Journal of Organometallic Chemistry, 1982, 275 (2) : 30–31.
- [2] Kakhki R M. Application of crown ethers as stationary phase in the chromatographic methods [J] . Journal of Inclusion Phenomena & Macrocyclic Chemistry, 2013, 75 (1–2) : 11–22.
<https://doi.org/10.1007/s10847-012-0158-0>
- [3] Li Y, Sheng Z, Zhu C, et al. Silica based click–dibenzo–18–crown–6–ether high performance liquid chromatography stationary phase and its application in separation of fullerenes [J] . Talanta, 2018, 178: 195–201.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.037>
- [4] Spiro D. Alexandratosa, Christy L. Stineb. Synthesis of ion–selective polymer–supported crown ethers: a review [J] . Reactive & Functional Polymers, 2004 (60) : 3–16.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.006>
- [5] Orcajo G, Montes–Andr é s, Helena, Villajos, Jos é A, et al. Li–Crown ether complex inclusion in MOF materials for enhanced H₂ volumetric storage capacity at room temperature [J] . International Journal of Hydrogen Energy, 2018: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.151>
- [6] Yu L, Li F Z, Wu J Y, et al. Development of the aza–crown ether metal complexes as artificial hydrolase. [J] . Journal of Inorganic Biochemistry, 2016, 154: 89–102. . <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.09.011>
- [7] Yan Z, Lin X, Guo H, et al. A novel fluorescence sensor for K⁺ based on bis–Bodipy: The ACQ effect controlled by cation complexation of pseudo crown ether ring [J] . Tetrahedron Letters, 2017 (58) : 3064–3068.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.06.065>
- [8] Barboiu M, Luca C, Guizard C, et al. Hybrid organic–inorganic fixed site dibenzo 18–crown–6 complexant membranes [J] . Journal of Membrane Science, 1997, 129 (2) : 197–207.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00325-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00325-0)

- [9] Choi C M, Lee J H, Choi Y H, et al. Ultraviolet Photodepletion Spectroscopy of Dibenzo-18-Crown-6-Ether Complexes with Alkaline Earth Metal Divalent Cations [J] . Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114 (42) : 11167-11174. <https://doi.org/10.1021/jp1027299>
- [10] Evyapan, M, Dunbar, et al. Improving the selectivity of a free base tetraphenylporphyrin based gas sensor for NO₂ and carboxylic acid vapors [J] . Sensors and Actuators, B. Chemical, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.023>
- [11] Nardis S, Monti D, Di Natale C, et al. Preparation and characterization of cobalt porphyrin modified tin dioxide films for sensor applications [J] . Sensors and Actuators B, 2004 (103) : 339-343. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.063>
- [12] Patime Y, Abliz Y, Ebeyla R, et al. Cyclodextrin Polymer Films Optical Waveguide Sensor for Volatile Organic Gas Detection [J] . Chemical Research in Chinese Universities, 2012, 28 (4) : 682-685.
- [13] 朱龙根, 冯旭东, 罗勤慧. 冠醚配合物热力学性质的研究 VI. 几种冠醚配合物的 CNDO/2 计算 [J] . 化学学报, 1986 (4) : 319-324.
- [14] Akutagawa T, Endo D, Noro S I, et al. Directing organic-inorganic hybrid molecular-assemblies of polyoxometalate crown-ether complexes with supramolecular cations [J] . Coordination Chemistry Reviews, 2007, 251 (21-24) : 2547-2561. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.08.015>
- [15] Nizamidin P, Yimit A, Wang J D, et al. Optical properties and sensing applications of lithium iron phosphate thin films [J] . Thin Solid Films, 2012, 520 (19) : 6250-6255. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.05.024>
- [16] 肖文锦, 王静秋, 万婕, 等. 稀土冠醚络合物的研究 -- I. 镧系高氯酸盐与二苯并-18-冠-6的络合物 [J] . 武汉大学学报(自然科学版), 1981 (1) : 66-72. <https://doi.org/10.1007/BF02701328>
- [17] 梁映秋, 赵永年, 张树功, 等. 稀土冠醚配合物的激光拉曼和红外光

- 谱 [J]. 化学学报, 1983, 41 (3): 198-207.
- [18] Shivaiah V, Das S K. Inclusion of a Cu²⁺ Ion by a Large-Cavity Crown Ether Dibenzo-24-Crown-8 through Supramolecular Interactions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44 (21): 7313-7315. <https://doi.org/10.1021/ic051176a>
- [19] 王佳明, 姑力米热·吐尔地, 燕音, 等. 基于四苯基卟啉铁敏感膜的玻璃光波导传感器对乙二胺的响应特性 [J]. *应用化学*, 2017, 34 (7): 847-854.